



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**



**ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS À BASE DE**  
**OLEFINA TERMOPLÁSTICA - TPO**

Kaline Rosário Morais Ferreira

Campina Grande  
Agosto/2014

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA**  
**E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS À BASE DE**  
**OLEFINA TERMOPLÁSTICA - TPO**

Kaline Rosário Morais Ferreira

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora: Profa. Dra. Suédina Maria de Lima Silva

Agência Financiadora: CNPq

Campina Grande

Agosto/2014

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

F383e      Ferreira, Kaline Rosário Moraes.  
             Estrutura e propriedades de nanocompósitos à base de olefina  
             termoplástica - TPO / Kaline Rosário Moraes Ferreira. – Campina Grande,  
             2014.  
             119 f. : il. color.

             Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade  
             Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.

             "Orientação: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Suédina Maria de Lima Silva".  
             Referências.

             1. Argilas Organofílicas – Engenharia de Materiais.    2. Olefina  
             Termoplástica (TPO).    3. Nanocompósitos.    I. Silva, Suédina Maria de  
             Lima.    II. Título.

CDU 620:679.861(043)

*A minha mãe, ausente  
fisicamente, mas sempre viva em  
meu coração, minha fonte de  
inspiração.*

*Ao meu esposo Thiago, pelo  
amor, companheirismo e força  
em todos os momentos da minha  
vida.*

*À minha, vizinha, irmãs e  
sobrinhos pelo amor  
incondicional.*

## **VITAE DO CANDIDATO**

- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande-UFCG (2010);
- Professora substituta da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB desde 2011;
- Professora da Secretaria de Estado da Educação e Cultura desde 2007.
- Licenciada em Química pela Universidade Estadual da Paraíba-UEPB (2006);

**ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS À BASE DE  
OLEFINA TERMOPLÁSTICA - TPO**

**ALUNA: KALINE ROSÁRIO MORAIS FERREIRA**

Tese aprovada em 29/08/2014 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:

*Suédina Mª de L. Silva*

---

Profa. Dra. Suédina Maria de Lima Silva  
Orientadora  
UAEMA - UFCG

*Tomás Jeferson Alves de Melo*

---

Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo  
Examinador Interno  
UAEMA - UFCG

*Eduardo Luís Canedo*

---

Prof. Dr. Eduardo Luís Canedo  
Examinador Externo  
ITEP

*Itamara Farias Leite*

---

Profa. Dra. Itamara Farias Leite  
Examinador Externo  
DEMAT - UFPB

*Carla R. Costa Braga*

---

Profa. Dra. Carla Ramalho Costa Braga  
Examinador Externo/ Pesquisadora

*Daniela de Lourdes Anjos Coutinho Simões Andrade*

---

Profa. Dra. Daniela de Lourdes Anjos Coutinho Simões Andrade  
Examinador Externo/ Pesquisadora PNPD

## AGRADECIMENTOS

*A Deus, pela vida, pela família e pelos amigos.*

*À Minha família pelo apoio e força em mais essa etapa da minha vida.*

*A Professora, Suédina Maria de Lima Silva agradeço pela orientação, paciência, atenção e amizade. Agradeço principalmente pela confiança em mim depositada.*

*A minha amiga, companheira e colaboradora Daniela de Lourdes Anjos Coutinho Simões Andrade por todas as orientações ao longo desde trabalho e principalmente pela amizade e carinho.*

*A professora Cláudia Maria de Oliveira Raposo pela doação das argilas organofílicas.*

*Ao professor Marcus Vinícius Lira Fook, coordenador do laboratório Certbio, pelo apoio técnico durante o desenvolvimento da pesquisa.*

*A todos que fazem parte do laboratório Certbio, em especial ao analista Klaidson pela realização dos ensaios de difratometria de raios X e a Sr. Sérgio por todas as contribuições.*

*Ao professor Tomás Jeferson e Pankaj Agrawal pela realização dos ensaios reológicos.*

*Ao técnico Emanuel e a aluna de doutorado Flávia pela realização dos ensaios de microscopia eletrônica de varredura.*

*Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo incentivo financeiro através da concessão da bolsa de pesquisa.*

*As empresas: Braskem, DSM Elastomers Brazil, Chemtura Indústria Química do Brasil e a Bentonit União Nordeste, pela doação de alguns dos insumos utilizados nesta pesquisa.*

*A Universidade Federal de Campina Grande, pela formação durante a pós-graduação.*

*A banca examinadora por terem aceitado o convite e pelas valiosas sugestões e contribuições.*

*A Márcia, secretária do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pela atenção e amizade que sempre me dispensou.*

*Aos amigos especiais, pelo companheirismo e carinho durante esta caminhada.*

*Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para essa conquista.*



## RESUMO

### ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS À BASE DE OLEFINA TERMOPLÁSTICA - TPO

Neste trabalho nanocompósitos à base de olefina termoplástica (TPO) formados pela mistura polipropileno (PP)/terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM)/argila organofílica foram preparados pelo processo de intercalação por fusão. As TPOs, não compatibilizadas e compatibilizadas com polipropileno modificado com anidrido maleico (PP-g-MA), foram preparadas em um misturador interno de laboratório, empregando duas razões de PP/EPDM: 90:10 e 70:30. A estas TPOs foram incorporadas cinco tipos de argila organofílica em teores de 1, 3 e 5 pcr. A influência da razão PP/EPDM, da presença do compatibilizante orgânico (PP-g-MA), do tipo e do teor de argila na morfologia e propriedades mecânicas em tração destas TPOs foi avaliada. Os resultados obtidos por difratometria de raios X (DRX) sugerem que a adição de 1, 3 e 5 pcr das argilas organofílicas às TPOs, independente do tipo, resulta na formação de nanocompósitos com estrutura possivelmente intercalada desordenada e que as TPOs contendo as argilas organofílicas preparadas com tecnologia local apresentaram resultados semelhantes às aquelas com argila organofílica comercial empregada como padrão de comparação para este estudo. Os dados de DRX mostraram também que a fase cristalina do polipropileno foi alterada pela presença do agente compatibilizante. A morfologia das TPOs, conforme dados de microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi afetada pela razão PP/EPDM, pela presença do compatibilizante orgânico e pelo tipo e teor de argila. As TPOs com proporção PP/EPDM de 90:10, não compatibilizadas com PP-g-MA e com teor de argilas de 3 pcr apresentaram superfícies de fratura criogênica isentas de vazios. Para estas TPOs quatro das cinco argilas organofílicas estudadas atuaram como compatibilizantes para as misturas PP/EPDM favorecendo a forte interação entre fases, o que resultou no aumento da resistência à tração da referida TPO. Da mesma forma que a argila comercial, três das quatro argilas organofílicas

preparadas com tecnologia local foram efetivas em compatibilizar e, conseqüentemente, em aumentar a resistência mecânica em tração da TPO PP/EPDM 90:10, quando empregadas no teor de 3 pcr. Isto indica que é possível utilizar argilas organofílicas em substituição de compatibilizantes orgânicos (poliméricos ou oligoméricos) para aumentar a interação interfacial entre PP e EPDM. O PP-g-MA e as argilas organofílicas (independente do tipo e do teor) não favoreceram a compatibilização da TPO PP/EPDM 70:30; por esta razão as propriedades de resistência à tração destas foram inferiores aos da TPO sem argila ou sem compatibilizante orgânico.

**Palavras-chave:** olefina termoplástica (TPO), argilas organofílicas, nanocompósitos.

## **ABSTRACT**

### **STRUCTURE AND PROPERTIES OF THERMOPLASTIC OLEFIN (TPO) BASED COMPOUNDS**

In this work nanocomposites based on a thermoplastic olefin (TPO) formed by blending polypropylene (PP), ethylene-propylene-diene (EPDM), and organoclay were prepared by melt intercalation process. The TPOs, non-compatible and compatibilized with PP modified with maleic anhydride (PP-g-MA), were prepared in a laboratory internal mixer, employing two ratios PP/EPDM: 90:10 and 70:30. To these blends, five types of organoclay were incorporated, in amounts of 1, 3 and 5 phr. The influence of PP/EPDM ratio, the presence of organic compatibilizer (PP-g-MA), and the type and amount of clay in the morphology and tensile mechanical properties of the TPO was evaluated. The results obtained by X-ray diffractometry (XRD) suggest that the addition of organoclays, regardless of type, result in the formation of nanocomposites, possible disorderly sandwiched structures, and that the organoclays prepared with local technology showed similar results to those with commercial organoclay, employed as a standard of comparison in this study. The XRD data also showed that the crystalline phase of polypropylene was modified by the presence of coupling agent. The morphology of the TPO, as electron microscopy (SEM) data shows, was affected by the ratio PP/EPDM, the presence of organic compatibilizer, and the type and content of organoclay. The TPO with a proportion PP/EPDM 90:10, not compatibilized, and with 3 phr clay showed void-free cryogenic fracture surfaces. For this TPO, four of the five organoclays studied acted as compatibilizers for the PP/EPDM mixture, favoring the strong interaction between phases, which resulted in increasing tensile strength. Similar to the commercial clay, three of the four organoclays prepared with local technology were effective as blend compatibilizers and increased the mechanical strength of the composite PP/EPDM 90:10 with 3 phr organoclay content. These findings suggest that organoclays may replace organic compatibilizers (polymeric or oligomeric) to increase the interfacial interaction

between PP and EPDM. The PP-*g*-MA and organoclay (regardless of the type and content) did not favor promoted strong PP/EPDM interactions in 70:30 blend; for this reasons, tensile strength was lower than those of TPO without clay or organic without compatibilizer.

**Keywords:** thermoplastic olefin (TPO), organoclays, nanocompósitos.

## PUBLICAÇÕES

FERREIRA, K. R. M.; ANDRADE, D. L. A. C. S.; RAPOSO, C.M.O.; SILVA, S. M. L. Influência da utilização de cargas inorgânicas na morfologia de misturas PP/EPDM. **In: Educação, ciência e tecnologia para o desenvolvimento sustentável** (coletânea). 1 ed., v.1. Campina Grande. Editora Realize, 2013. ISBN. 9788561702267.

FERREIRA, K. R. M.; ANDRADE, D. L. A. C. S.; RAPOSO, C.M.O.; SILVA, S. M. L. PP/EPDM Blends compatibilized by organically modified clays. Submetido à Revista Materials Science Fórum.

FERREIRA, K. R. M.; ANDRADE, D. L. A. C. S.; RAPOSO, C.M.O.; SILVA, S. M. L. Influência do teor de elastômero na mistura PP/EPDM/argila organofílica. **21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais**, 2014, Cuiabá. In: Anais do 21º CBECIMAT, 2014.

FERREIRA, K. R. M.; ANDRADE, D. L. A. C. S.; RAPOSO, C.M.O.; SILVA, S. M. L. Compatibilização de blendas poliméricas PP/EPDM pelo uso de argilas organofílicas. **58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014**, Bento Gonçalves – Rio Grande do Sul. In: Anais 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica.

FERREIRA, K. R. M.; MELO, T. J. A.; AGRAWAL, P.; ANDRADE, D. L. A. C. S.; RAPOSO, C.M.O.; SILVA, S. M. L. Nanocompósitos a base de olefina termoplástica TPO: efeito do tipo de argila na morfologia, propriedades mecânicas e reológicas. **12º Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2013, Florianópolis- SC. In: Anais do 12º Congresso Brasileiro de Polímeros - CBPOL, 2013.

FERREIRA, K. R. M.; ANDRADE, D. L. A. C. S.; RAPOSO, C.M.O.; SILVA, S. M. L. Influência da utilização de argilas organofílicas na morfologia de misturas PP/EPDM. **56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012**, Curitiba. In: Anais 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica.

FERREIRA, K. R. M.; ANDRADE, D. L. A. C. S.; RAPOSO, C.M.O.; SILVA, S. M. L. Influência do tipo de argila organofílica na morfologia e propriedades mecânicas de blendas PP/EPDM. **20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2012, Joinville - SC. In: Anais do 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012.

FERREIRA, K. R. M.; ANDRADE, D. L. A. C. S.; RAPOSO, C.M.O.; SILVA, S. M. L. Influência da utilização de cargas inorgânicas na morfologia de misturas PP/EPDM. **Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB**, 2012, Campina Grande - PB. In: Anais do Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB, 2012.

FERREIRA, K. R. M.; ARAUJO, S. S.; ANDRADE, D. L. A. C. S.; BRAGA, C. R. C.; SILVA, S. M. L.; CARVALHO, L.H. Influência da utilização de carga inorgânica na compatibilização de blendas poliméricas PP/EPDM. **55º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2011, Porto de Galinhas. In: Anais do 55º CBC, 2011.

FERREIRA, K. R. M.; ANDRADE, D. L. A. C. S.; BRAGA, C. R. C.; ARAÚJO, S.S.; CARVALHO, L.H.; SILVA, S.M.L. Nanocompósitos polipropileno/elastômero/bentonita organofílica. Influência do teor de elastômero na morfologia e propriedades mecânicas. **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2010, Campos do Jordão - SP. In: Anais do 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010.

FERREIRA, K. R. M.; LEITE, I. F.; BRAGA, C. R. C.; ANDRADE, D. L. A. C. S.; CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M.L. Use of inorganic filler on the compatibility of PP/EPDM blends. **7th International Symposium on Natural Polymers and Composites 2010**, Gramado- RS. In: Anais do 7th International Symposium on Natural Polymers and Composites, 2010. v. 1.

FERREIRA, K. R. M.; ANDRADE, D. L. A. C. S.; CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M.L. Bentonite clay as compatibilizer for PP/EPDM blends. **17th International**

**Microscopy Congress**, 2010, Rio de Janeiro- RJ. In: Anais do 17th International Microscopy Congress, 2010.

FERREIRA, K. R. M.; AGRAWAL, P.; MELO, T. J. A.; ANDRADE, D. L. A. C. S.; Raposo, C.M.O.; SILVA, S. M.L. Influence of organoclay type on morphology, mechanical and rheological properties of blends of PP/EPDM. **The 5th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials**, 2012, São Carlos - SP- Brazil. In: Book of Abstracts of The 5th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials, 2012.

FERREIRA, K. R. M.; ANDRADE, D. L. A. C. S.; ARAÚJO, S. S.; CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M.L. Study of thermal properties of PP/EPDM nanocomposites compatibilized with organoclay. **X Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais**, 2011, Gramado. In: Anais do X Encontro da SBPMat, 2011.

FERREIRA, K. R. M.; DUARTE, I. S.; ANDRADE, D. L. A. C. S.; CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M.L. PP/EPDM nanocomposites. I-Influence of the organoclay addition on morphology and thermal stability. **IX Brazilian MRS Meeting- IX Encontro da SBPMat, 2010**, Ouro Preto. In: Anais do IX Brazilian MRS Meeting- IX Encontro da SBPMat, 2010.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
PUBLICAÇÕES.....	v
SUMÁRIO.....	viii
ÍNDICE DE TABELAS.....	x
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xiii
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
2.1 Objetivo Geral .....	3
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
3.1 Polipropileno (PP) .....	4
3.2 Terpolímeros de Etileno-Propileno e Etileno-Propileno-Dieno .....	8
3.3 Blendas Poliméricas.....	10
3.4 Agente Compatibilizante .....	13
3.6 Argilas .....	18
3.7 Nanocompósitos .....	22
3.8 Revisão Bibliográfica Específica .....	25
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>32</b>
4.1 Materiais .....	32
4.2 Métodos .....	34
4.2.1 Preparação dos Nanocompósitos.....	34
4.2.2 Preparação dos Corpos de Prova .....	39
4.3 Caracterizações .....	39
4.3.1 Difratomia de Raios X (XRD) .....	39
4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	40
4.3.3 Propriedades Mecânicas.....	40
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>41</b>
5.1 Difratomia de Raios X (DRX) .....	41
5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	51
5.3 Propriedades Mecânicas.....	67



<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>78</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>80</b>
<b>ANEXOS</b>	

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Propriedades do polipropileno isotático. ....	5
Tabela 4.1 - Propriedades das argilas empregadas neste estudo. ....	33
Tabela 4.2 - Composição e codificação da TPO (PP/EPDM 90:10) e dos nanocompósitos TPO/argila com 1, 3 e 5 pcr de argila organofílica. Amostras não compatibilizadas.....	35
Tabela 4.3 - Composição e codificação da TPO (PP/EPDM 90:10) e dos nanocompósitos TPO/argila com 1, 3 e 5 pcr de argila organofílica. Amostras compatibilizadas.....	36
Tabela 4.4 - Composição e codificação da TPO (PP/EPDM 70:30) e dos nanocompósitos TPO/argila com 1, 3 e 5 pcr de argila organofílica. Amostras não compatibilizadas.....	37
Tabela 4.5 - Composição e codificação da TPO (PP/EPDM 70:30) e dos nanocompósitos TPO/argila com 1, 3 e 5 pcr de argila organofílica. Amostras compatibilizadas.....	38
Tabela 5.1 - Síntese da análise da variância e teste de médias para a variável resistência à tração (RT) das TPOs PE91 e PEP91 sem carga e com 1 pcr de carga. ....	68
Tabela 5.2 - Desdobramento da interação entre os fatores matriz e carga para a variável resistência à tração (RT) das TPOs PE91 e PEP91 sem carga e com 1 pcr de carga. ....	69
Tabela 5.3 - Síntese da análise da variância e teste de médias para a variável resistência à tração (RT) das TPOs PE91 e PEP91 sem carga e com 3 pcr de carga. ....	70
Tabela 5.4 - Desdobramento da interação entre os fatores matriz e carga para a variável resistência à tração (RT) das TPOs PE91 e PEP91 sem carga e com 3 pcr de carga. ....	71
Tabela 5.5 - Síntese da análise da variância e teste de médias para a variável resistência à tração (RT) das TPOs PE73 e PEP73 sem carga e com 1 pcr de carga. ....	74
Tabela 5.6 - Desdobramento da interação entre os fatores matriz e carga para a variável resistência à tração (RT) das TPOs PE73 e PEP73 sem carga e com 1 pcr de carga. ....	75
Tabela 5.7 - Síntese da análise da variância e teste de médias para a variável resistência à tração (RT) das TPOs PE73 e PEP73 sem carga e com 3 pcr de carga. ....	76
Tabela 5.8 - Desdobramento da interação entre os fatores matriz e carga para a variável resistência à tração (RT) das TPOs PE73 e PEP73 sem carga e com 3 pcr de carga. ....	77

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 - Estrutura química do propileno e do polipropileno.....	4
Figura 3.2 – Representação esquemática da configuração do polipropileno segundo a sua taticidade. ....	5
Figura 3.3 - Principais resinas termoplásticas consumidas no Brasil.....	6
Figura 3.4 - Possíveis morfologias obtidas no processamento de misturas físicas: a) fase dispersa; b) fase co-contínua; c) fase dispersa com inversão de fases. ....	13
Figura 3.5 - Estrutura dos Filossilicatos 2:1 mostrando duas camadas de silicato de alumínio com cátions sódio na galeria. ....	20
Figura 5.1 - Padrões de raios X das TPOs com razões de PP/EPDM de 90:10 e dos nanocompósitos não compatibilizados (a) e compatibilizados (b) contendo 1 pcr das argilas organofílicas.....	42
Figura 5.2 - Padrões de raios X das TPOs com razões de PP/EPDM de 70:30 e dos nanocompósitos não compatibilizados (a) e compatibilizados (b) contendo 1 pcr das argilas organofílicas.....	44
Figura 5.3 - Padrões de raios X das TPOs com razões de PP/EPDM de 90:10 e dos nanocompósitos não compatibilizados (a) e compatibilizados (b) contendo 3 pcr das argilas organofílicas.....	46
Figura 5.4 - Padrões de raios X das TPOs com razões de PP/EPDM de 70:30 e dos nanocompósitos não compatibilizados (a) e compatibilizados (b) contendo 3 pcr das argilas organofílicas.....	47
Figura 5.5 - Padrões de raios X das TPOs com razões de PP/EPDM de 90:10 e dos nanocompósitos não compatibilizados (a) e compatibilizados (b) contendo 5 pcr das argilas organofílicas.....	49
Figura 5.6 - Padrões de raios X das TPOs com razões de PP/EPDM de 70:30 e dos nanocompósitos não compatibilizados (a) e compatibilizados (b) contendo 5 pcr das argilas organofílicas.....	50
Figura 5.7 - Micrografias das TPOs PE91 e PEP91 sem carga e com 1 pcr de carga. ....	53
Figura 5.8 - Micrografias das TPOs PE91 e PEP91 sem carga e com 3 pcr de carga. ....	57
Figura 5.9 - Micrografias das TPOs PE91 e PEP91 sem carga e com 5 pcr de carga. ....	60
Figura 5.10 - Micrografias das TPOs PE73 e PEP73 sem carga e com 1 pcr de carga. ....	62
Figura 5.11 - Micrografias das TPOs PE73 e PEP73 sem carga e com 3 pcr de carga. ....	64
Figura 5.12 - Micrografias das TPOs PE73 e PEP73 sem carga e com 5 pcr de carga. ....	66

Figura 5.13 - Resistência à tração das TPOs PE91 e PEP91 sem carga e com 1 pcr de carga. ....	69
Figura 5.14 - Desdobramento da interação entre os fatores matriz e carga para a variável resistência à tração (RT) das TPOs PE91 e PEP91 sem carga e com 3 pcr de carga. ....	72
Figura 5.15 - Desdobramento da interação entre os fatores matriz e carga para a variável Módulo de Elasticidade (ME) das TPOs PE73 e PEP73 sem carga e com 3 pcr de carga. ....	75
Figura 5.16 - Desdobramento da interação entre os fatores matriz e carga para a variável resistência à tração (RT) das TPOs PE73 e PEP73 sem carga e com 1 pcr de carga. ....	75
Figura 5.17 - Desdobramento da interação entre os fatores matriz e carga para a variável resistência à tração (RT) das TPOs PE73 e PEP73 sem carga e com 3 pcr de carga. ....	77

## **SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AFA – Argila bentonita Argel 35 purificada e organofilizada.

APO – Argila bentonita Argel 35 purificada e organofilizada.

ASTM - American Society for Testing and Materials

BUN – Bentonite União Nordeste

C20A – Montmorilonita organofílica Cloisite 20A

DRX - Difração de raios X

EPDM - Terpolímero - etileno-propileno-dieno

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MH – Argila bentonita Argel 35 purificada e organofilizada.

MT – Argila bentonita Argel 35 purificada e organofilizada.

PCR – Parte por cem de resina.

PE73 – Blenda PP/EPDM nas proporções 70:30.

PE91 – Blenda PP/EPDM nas proporções 90:10.

PP - Polipropileno

PP/EPDM – Blenda PP/EPDM

PP-g-MA - Polipropileno modificado com anidrido maléico

UEPB – Universidade estadual da Paraíba

UFCG – Universidade federal de Campina Grande

## 1. INTRODUÇÃO

A demanda por produtos inovadores, de alto desempenho, para aplicações cada vez mais específicas e que sejam capazes de atender a relação custo/benefício tem impulsionado pesquisas voltadas para o desenvolvimento de novos materiais e/ou a modificação dos já existentes. Dentro desta perspectiva se destacam os polímeros, materiais que apresentam amplo espectro de propriedades e tipos, boa processabilidade e custo relativamente baixo, capazes de atender os mais distintos segmentos do mercado consumidor e de transformação, substituindo parcial ou totalmente outras matérias-primas tais como materiais metálicos e cerâmicos. Além disso, os polímeros se destacam também pela versatilidade em ampliar a sua faixa de aplicação seja no momento da síntese ou através da sua modificação pelo emprego de aditivos, sendo esta a mais apreciada e de custo mais baixo (Rabello e De Paoli, 2013).

Uma estratégia para modificar polímeros já existentes e que tem atraído o interesse da comunidade acadêmica e da indústria é a aditivação com cargas nanométricas visando o desenvolvimento de nanocompósitos. Desde a primeira síntese de nanocompósitos de nylon/argila via polimerização *in situ*, há interesse no desenvolvimento desses materiais a cada ano (Giannelis, 1996; Alexandre e Dubois, 2000; Sinha Ray e Okamoto, 2003; Utracki, 2004).

Nanocompósitos de poliolefinas/argila, especialmente polipropileno (PP), têm sido amplamente investigados visando substituir termoplásticos de engenharia de alto desempenho por materiais de baixo custo (Melo *et al.*; Kawasumi *et al.*, 1997; Liu *et al.*, 2001; Nam *et al.*, 2001; Garcia-López *et al.*, 2003; Tidjani *et al.*, 2003; Morlat *et al.*, 2004; Lertwimolnun e Vergnes, 2005; Lei *et al.*, 2006; López-Quintanilla *et al.*, 2006; Modesti *et al.*, 2006; Mittal, 2007; Dong e Bhattacharyya, 2008; Pascual *et al.*, 2009; Zhu *et al.*, 2011). O PP tem um grande potencial para aplicações em nanocompósitos porque uma das principais limitações para uso deste polímero como material de engenharia é o

seu baixo módulo, que pode ser minimizada quando o mesmo é misturado com argila. Além disso, as argilas podem aumentar a rigidez e reduzir a expansão térmica, sem comprometer a densidade, processabilidade e acabamento superficial do produto final, pois ao contrário de cargas convencionais a exemplo do talco, as argilas apresentam elevada razão de aspecto e podem ter efeito de reforço quando usadas em pequenas quantidades (de 1 a 10% em massa), desde que bons níveis de dispersão sejam atingidos. Entretanto, quando o PP é aditivado com argila, a tenacidade, particularmente em baixas temperaturas, é comprometida. Visando compensar a redução da tenacidade, causada pela adição de argila e assim conseguir um ótimo balanço de propriedades (tenacidade e rigidez), uma fase elastomérica pode ser adicionada ao PP, obtendo-se desta forma um nanocompósito PP/argila tenacificado com elastômero denominado nanocompósito a base de olefina termoplástica (TPO) ou nanocompósito a base de TPO (Lee, H. *et al.*, 2005; Mishra *et al.*, 2005; Lee *et al.*, 2006a; Hoon Kim *et al.*, 2007; Gunkel *et al.*, 2008; Kim *et al.*, 2008).

Embora vários estudos sobre nanocompósitos a base de olefinas termoplásticas (TPO) tenham sido conduzidos (Mehta *et al.*, 2004; Lee, H. *et al.*, 2005; Mishra *et al.*, 2005; Lee *et al.*, 2006a; Tiwari e Paul, 2011a; b; 2012), mais investigações são indispensáveis no sentido de se desenvolver novos nanocompósitos a base de TPOs com propriedades diferenciadas do que existe no mercado. Uma vez que a estrutura e propriedades dos nanocompósitos a base de TPO são fortemente influenciadas pela morfologia das fases dispersas, elastômero e carga, e pelas condições de processamento, novos nanocompósitos a base de TPO podem ser obtidos quando diferentes tipos e teores de argila são empregados na preparação dos mesmos.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

O principal objetivo deste estudo foi avaliar o efeito do tipo e do teor de argila organofílica na estrutura e propriedades de olefinas termoplásticas (TPOs), preparadas pela mistura no estado fundido do polipropileno (PP) com o terpolímero etileno-propileno-dieno (EPDM). A influência da razão PP/EPDM empregada na preparação das TPOs e da compatibilização destas na relação estrutura-propriedade dos nanocompósitos também foi avaliada.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Polipropileno (PP)

O polipropileno (PP) é um polímero linear que foi produzido pela primeira vez por G.Natta, após o trabalho de K.Ziegler, através da polimerização de adição do monômero de propileno (Figura 3.1), no ano de 1954.

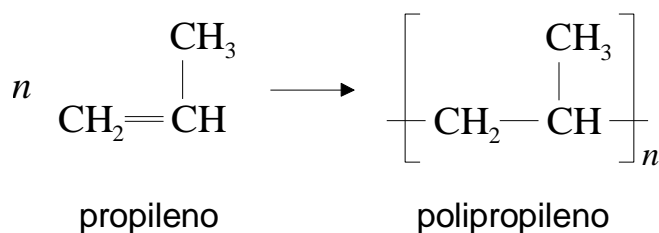


Figura 3.1 - Estrutura química do propileno e do polipropileno.

Fonte: Alves (2012).

Dependendo da disposição dos grupos metila presentes na cadeia do polipropileno o mesmo pode assumir configurações espaciais de três tipos: atática (quando não há uma regularidade nesta disposição), sindiotática (quando os grupos laterais são dispostos de maneira alternada, ora para cima, ora para baixo com relação ao plano da cadeia principal) e isotática (quando os grupos laterais são dispostos predominantemente de um mesmo lado do plano da cadeia principal) sendo esta última a configuração do polipropileno comercial correspondendo entre 90 e 95% dos homopolímeros comercializados (Moore, 1996). Além disso, em função da sua regularidade o PP isotático é capaz de atingir índices de cristalinidade entre 40 e 70%. Com temperatura de transição vítrea inferior à temperatura ambiente, o polipropileno isotático apresenta-se como um polímero heterogêneo, com regiões cristalinas ligadas por regiões amorfas. Na Figura 3.2 estão apresentadas as configurações segundo a taticidade do PP e na Tabela 3.1 as propriedades gerais do polipropileno isotático.

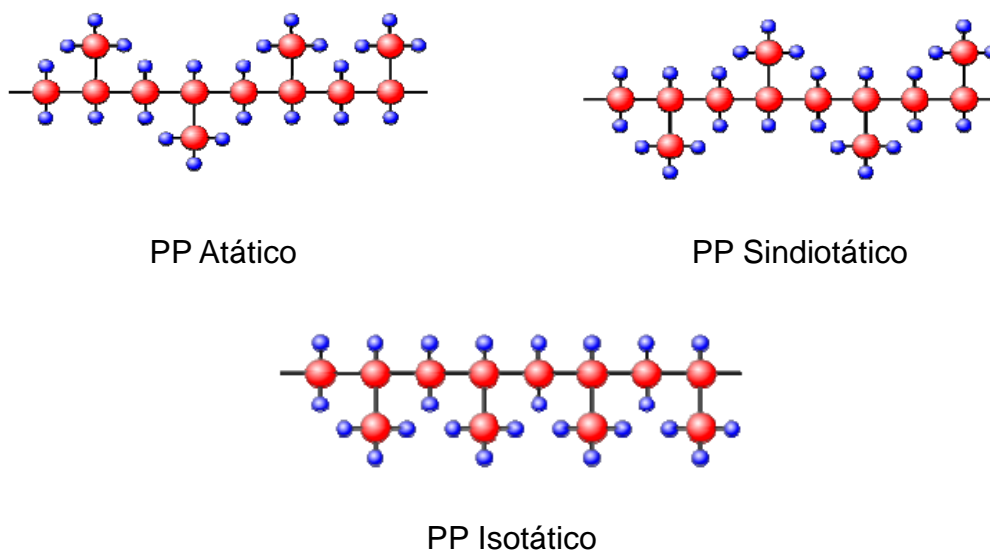


Figura 3.2–Representação esquemática da configuração do polipropileno segundo a sua taticidade.

Fonte: Carvalho (2008).

Tabela 3.1 - Propriedades do polipropileno isotático.

Propriedade	Valor
Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )	-3,2°C
Temperatura de equilíbrio de fusão ( $T_m^0$ )	187,5°C
Densidade a 25°C, cristalino ( $\rho_c^0$ )	0,938 g/cm <sup>3</sup>
Densidade a 25°C, amorfo ( $\rho_a^0$ )	0,852 g/cm <sup>3</sup>
Calor específico a 25°C, cristalino ( $\hat{c}_c^0$ )	1,189 J/g°C
Calor específico a 25°C, amorfo ( $\hat{c}_a^0$ )	2,094 J/g°C
Calor latente fusão ( $\Delta H_m^0$ )*	206,8 J/g

\* polímero 100% cristalino, na temperatura de equilíbrio de fusão Fonte: Bai *et al.* (1999).

Em função de suas propriedades físicas e químicas a temperatura ambiente bem como da sua baixa densidade ( $\sim 0,9 \text{ g/cm}^3$ ) o polipropileno (PP), desde a sua introdução no mercado no ano de 1957, se tornou uma das mais importantes resinas termoplásticas representando juntamente com polietileno (PE) e policloreto de vinila (PVC) 83% da matéria-prima utilizada pelas empresas do setor. O consumo aparente<sup>1</sup> de resinas termoplásticas no Brasil entre 2011 e 2012 cresceu em torno de 4% sendo que o polipropileno representou mais de  $\frac{1}{4}$  deste total como ilustrado na Figura 3.3 (Abiplast, 2013).

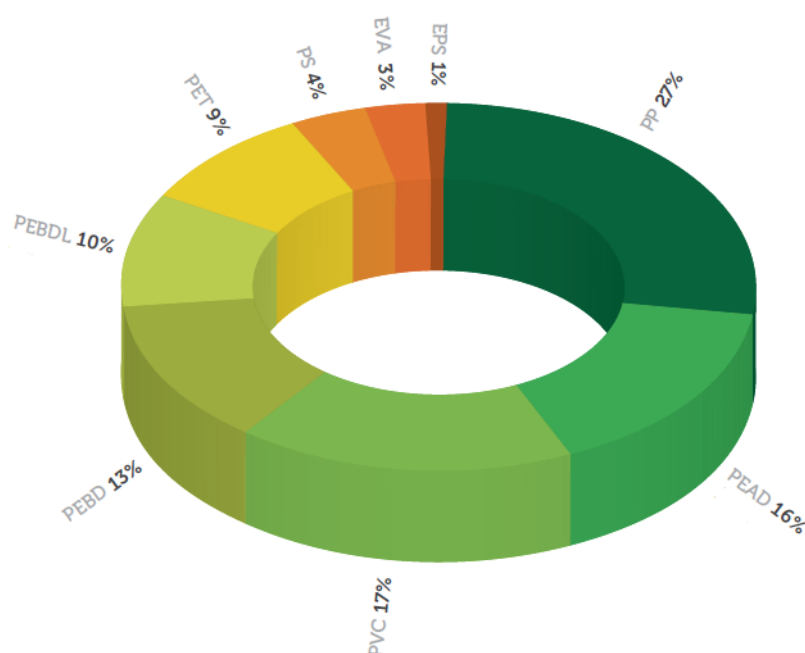


Figura 3.3 - Principais resinas termoplásticas consumidas no Brasil.

Fonte: Abiplast (2013).

A grande utilização do polipropileno pelo mercado consumidor também se deve ao seu custo relativamente baixo e eficiência tecnológica de polimerização, comparada a outros termoplásticos (Lieberman, 1985; Roberts *et al.*, 1997; Chun *et al.*, 1999; Ko e Ning, 2000; Oliveira, 2010), além de

<sup>1</sup> Consumo aparente = Produção + Importações – Exportações (Carvalho e Ribeiro, 2012)

apresentar uma alta temperatura de fusão, alta resistência química e baixa densidade(Moore, 1996; López Manchado *et al.*, 2001; Petry, 2011).

A versatilidade do polipropileno possibilita seu emprego nas mais distintas aplicações tais como: na produção de fibras (para carpetes), filmes, tubos extrusados, peças moldadas por injeção e sopro, etc. Além disso, esta resina pode também ser empregada como matriz tanto para a produção de compósitos convencionais (reforçados com fibra de vidro, talco, mica, etc.) quanto de blendas tenacificadas com elastômeros(Barlow, 2003).

O PP apesar de ser um dos materiais *commodities* mais amplamente utilizados devido a sua versatilidade, tem a desvantagem de ser apolar (Li e Shimizu, 2004), de apresentar baixa tenacidade e baixa resistência à ruptura e ao impacto, especialmente em baixas temperaturas(Chun *et al.*, 1999), o que limita a sua aplicação em alguns segmentos da indústria, a exemplo do setor automobilístico. Uma alternativa que vem sendo adotada para melhorar a resistência ao impacto do PP é a adição de modificadores de impacto (elastômeros) ao PP, os quais formam uma fase elastomérica capaz de conferir à matriz um balanço entre rigidez/tenacidade (Holden e Legge, 1987; Elliott, 1990; Synnott *et al.*, 1990; Kim *et al.*, 1998; Karian, 2003; Liberman *et al.*, 2006; Oliveira, 2010). A inserção de elastômeros formando blendas possibilita ampliar a aplicabilidade do PP especialmente na indústria automotiva.

Os elastômeros mais empregados como modificadores de impacto para o PP são os de natureza olefínica, como as borrachas etileno-co-propileno-co-dieno (EPDM)(Da Silva e Coutinho, 1996; Van Der Wal *et al.*, 1998; Chen e Li, 2005; Ponsard-Fillette *et al.*, 2005; Abreu *et al.*, 2006; Chakraborty *et al.*, 2008; Ezzati *et al.*, 2008; Chen *et al.*, 2012)e etilenopropileno(EPR)(Karger-Kocsis e Csikai, 1987; D'orazio *et al.*, 1999; Fan *et al.*, 2001; Liberman *et al.*, 2006). Contudo como desenvolvimento de novas tecnologias e produção de novos polímeros elastoméricos, outros aditivos também passaram a ser empregados como agentes tenacificadores, a exemplo dos copolímeros de etileno e alfa-olefinas(Kim *et al.*, 1996; Yokoyama e Ricco, 1998; Kontopoulou *et al.*, 2003).

### 3.2 Terpolímeros de Etileno-Propileno e Etileno-Propileno-Dieno

Dentre os elastômeros disponíveis comercialmente e de maior consumo pelo mercado se destacam os copolímeros de etileno-propileno por apresentarem um excelente balanço entre desempenho técnico e custo (relação custo-benefício), fator essencial especialmente para a indústria automotiva, hoje uma das maiores consumidoras desses materiais (Le Bideau *et al.*, 2013; Perejón *et al.*, 2013; O'hara, 2014).

As primeiras produções de copolímeros de etileno-propileno em larga escala para comercialização no mercado de borracha datam do início dos anos 60. Os fabricantes da época eram as empresas: Exxon, Enichem, E.I DuPont de Nemours e Uniroyal. Nos 20 anos seguintes, outras empresas instalaram suas plantas e passaram também a produzir esses insumos, explorando um constante crescimento do mercado, que vem se expandindo até os dias atuais (Dupont, 2013).

Os EPDM's são terpolímeros oriundos da copolimerização de três monômeros: etileno, propileno e um dieno não conjugado, ou seja, este último monômero está presente no copolímero, em menor quantidade, porém, não participa da cadeia estrutural principal. A estrutura molecular principal dos polímeros de etileno-propileno de origem hidrocarbônica apresenta cadeias completamente saturadas, ou seja, sem nenhuma dupla-ligação; o que permite a este tipo de borracha oferecer, em geral, boa resistência ao calor e ao envelhecimento, boa resistência a temperatura e à luz solar, boa elasticidade, bom poder isolante, excelente resistência ao ozônio e às intempéries, boa resistência química e a fluídos polares (Khairi, 1987; Morton, 1987; Hofmann, 1989; Barlow, 1993; Athene, 2013).

O EPDM difere do EPM tradicional (copolímero de etileno-propileno) pela introdução do dieno na sua formulação, o qual introduz insaturação na cadeia polimérica, significando assim maior flexibilidade e possibilidade de vulcanização pelo uso de enxofre. Os dienos mais utilizados são 1,4 hexadieno

(1,4 HD), dicitopentadieno (DCPD) e etilidenonorborno (ENB), este o mais usado devido à sua fácil incorporação na cadeia (Morton, 1987).

O percentual de etileno, propileno e dieno no EPDM tem relação direta com as suas propriedades. O maior percentual de etileno (e conseqüente menor percentual de propileno) origina compostos de EPDM com melhores propriedades de dureza e resiliência, bem como favorece a moldagem por extrusão. A grande desvantagem desse aumento de etileno é a diminuição da flexibilidade do material. O aumento do percentual de propileno na composição do terpolímero, por sua vez, favorece a diminuição da cristalinidade do material, aumentando a flexibilidade e resistência à tração (Thompson *et al.*, 2011b).

A quantidade de dieno utilizado na formulação também causa modificações nas propriedades do EPDM. Existem três tipos de EPDM segundo classificação pelo teor de dieno na macromolécula são estes: baixo teor (de 2 a 5%), médio teor (de 4 a 6%) e alto teor (de 6 a 8%)(Morton, 1987). A maior quantidade de dieno presente confere insaturação à molécula, favorece a vulcanização, melhora a resistência à deformação por compressão e tração, bem como diminui a resistência à fluidez, a processabilidade e a cristalinidade do material.

Neste contexto, o uso dos EPDM's torna-se interessante por apresentar excelentes propriedades de resistência ao calor, envelhecimento, resistências mecânicas, resistência ao ozônio e à oxidação, somadas a grande facilidade de processamento e ainda, por ser uma família de elastômero que permite ser largamente ampliada pela adição de aditivos tais como cargas e plastificantes (Dupont, 2013). Além disso, devido a sua boa compatibilidade com materiais poliolefinicos como o polietileno e o polipropileno, copolímeros de EPDM, são empregados como modificadores de impacto visando o melhoramento da resistência à flexão e ao impacto destes materiais.

Por necessitar, em geral, de materiais que apresentem boa resistência ao ozônio e às intempéries a aplicação do EPDM na indústria automotiva (como

vedantes de portas e janelas, tubos, mangueiras para radiadores) e de caixilharia tem sido bastante difundida (Thompson *et al.*, 2011a).

### 3.3 Blendas Poliméricas

A mistura de polímeros, blendas poliméricas, é um campo promissor da ciência de polímeros e engenharia e tem atraído muita atenção tanto da comunidade acadêmica quanto da indústria, pois possibilita o desenvolvimento de novos materiais com melhores propriedades em pouco tempo e baixos investimentos (Utracki, 2002; Mandelkern, 2004; Wellen *et al.*, 2012).

O desenvolvimento de blendas poliméricas foi iniciado por motivação de ordem econômica e técnica, devido a sua produção ser de baixo custo e por obter materiais de diferentes componentes, resultando em um material extremamente versátil, com distintas propriedades e com um amplo espectro de aplicabilidade (Utracki e Favis, 1989; Demarquette, 1999; Da Costa *et al.*, 2010; Stelescu *et al.*, 2013). Entre os pontos de interesse no estudo de blendas destacam-se aspectos como: a obtenção de materiais com propriedades desejadas; formação de blendas de alto desempenho com interação dos polímeros e reciclagem industrial. Essas blendas são misturas físicas ou mecânicas de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros (Aiji e Utracki, 1996), sem que haja reação química entre eles.

De acordo com Utracki e Favis (1989) a classificação das blendas poliméricas pode ser feita de acordo com o método empregado para sua obtenção sendo estes: via solução, por reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN - *Interpenetrating networks*) e por mistura mecânica no estado fundido. A produção via solução é onerosa, de baixa produtividade e feita em geral em laboratórios. O processo envolve a dissolução dos polímeros em solventes adequados com posterior evaporação destes para a formação de um filme. O processo por IPN consiste na preparação de uma mistura polimérica, na qual os constituintes estão na forma de reticulados que se interpenetram, formando um único reticulado, sem que haja qualquer tipo de reação química entre eles. Nos casos em que somente um dos constituintes está na forma reticulada diz-

se que a blenda foi obtida pelo processo de reticulado semi interpenetrante (semi-IPN). Entretanto, a possibilidade de produzir blendas empregando equipamentos convencionais de processamento (misturadores de rolos ou reômetros de torque) e a alta produtividade destes tornou o processamento por fusão o método mais atrativo para preparar blendas poliméricas a nível industrial (Thompson *et al.*, 2011a).

Termodinamicamente as blendas ou misturas poliméricas podem ser classificadas em: miscíveis, imiscíveis e parcialmente miscíveis. A miscibilidade ocorre quando há uma mistura íntima dos segmentos moleculares sem que haja qualquer segregação, ou seja, diz-se que em condições de equilíbrio termodinâmico os polímeros são miscíveis quando misturados formam uma fase única e homogênea apresentando um único valor de transição vítrea ( $T_g$ ). Por outro lado, a imiscibilidade é caracterizada pela ocorrência da separação de duas fases, consistindo basicamente em componentes individuais e apresentando caracteristicamente duas  $T_g$ 's. Existem ainda os casos que os componentes têm alguma afinidade entre si apresentando alguma interpenetração entre as cadeias; nesses casos duas temperaturas de transição vítrea serão observadas e estas terão valores intermediários aos apresentados pelos respectivos polímeros individualmente (Utracki e Favis, 1989; Canevarolo Jr., 2004).

O comportamento termodinâmico de equilíbrio de fases em misturas é controlado pela variação da energia livre de mistura, por meio da equação de energia livre de Gibbs - Equação 3.1 (Paul, 1978):

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (3.1)$$

Onde:  $\Delta G_m$  = é a variação molar de energia livre de mistura;  $\Delta H_m$  é a variação de entalpia molar de mistura;  $T$  é a temperatura absoluta; e  $\Delta S_m$  é a variação de entropia molar de mistura.

A Equação 3.1 possibilita três tipos de sistemas poliméricos são estes:



- $\Delta G_m > 0$  - sistema imiscível (presença de duas ou mais fases);
- $\Delta G_m = 0$  - sistema em equilíbrio termodinâmico;
- $\Delta G_m < 0$  - sistema miscível (uma única fase).

As interações específicas que podem ser de origem física ou química são responsáveis pela miscibilidade entre polímeros por contribuírem para que o calor de mistura seja negativo. Entretanto, a maior parte das blendas é imiscível termodinamicamente apresentando alta tensão interfacial e pobre adesão entre as fases, resultando em propriedades inadequadas. Os polímeros imiscíveis quando misturados formam um produto não homogêneo, que apresenta duas ou mais fases distintas, de fraca adesão entre os componentes (Rojas, 2010). Segundo Rojas (2010) diferentes morfologias tais como (i) dispersão de um polímero na matriz do outro polímero; e (ii) morfologia de duas fases co-contínua, são possíveis para as blendas imiscíveis. O tipo de morfologia predominante dependerá da natureza dos componentes da blenda, da viscosidade, da razão de viscosidade de ambos os polímeros e da composição da blenda.

Em uma blenda imiscível A/B<sup>2</sup> normalmente observa-se uma morfologia do tipo fase dispersa/matriz quando o componente A encontra-se em menor concentração. À medida que o teor da fase dispersa A aumenta, seus domínios crescem até o aparecimento de regiões formadas por fases co-contínuas<sup>3</sup>. Acima dessa concentração, se maiores teores do componente A são incorporados, pode-se observar uma inversão de fases (Libio, 2011). A Figura 3.4 apresenta um esquema das possíveis morfologias obtidas no processamento de blendas ou misturas físicas.

---

<sup>2</sup>Sendo A e B polímeros distintos.

<sup>3</sup>Fase co-contínua - região acima do ponto de percolação da blenda onde ambos componentes correspondem a uma única estrutura morfológica apresentando, cada fase, uma forma contínua e entrelaçada. Sendo A e B polímeros distintos.

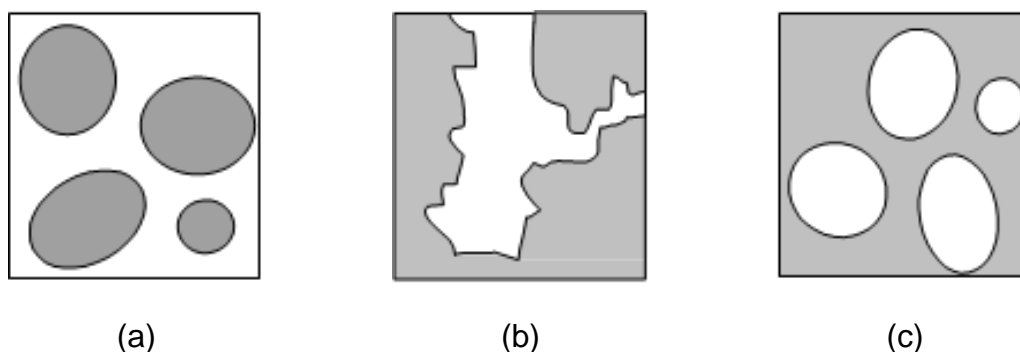


Figura 3.4 -Possíveis morfologias obtidas no processamento de misturas físicas: a) fase dispersa; b) fase co-contínua; c) fase dispersa com inversão de fases.

Fonte: Canedo (2013).

Como já descrito, existem poucos polímeros que formam blendas miscíveis, ou seja, que possui um grau de interação entre seus componentes. A maior parte das misturas de polímeros que se conhece são imiscíveis, apresentando duas fases separadas, mesmo assim, são muitas vezes as mais escolhidas em relação as blendas miscíveis, pois o produto da mistura apresenta uma combinação das propriedades desejadas de ambos os polímeros (Xanthos e Dagli, 1991; Xanthos e Biesenberger, 1992; Jannerfeldt *et al.*, 2000). Entretanto, para promover a interação entre as fases e consequentemente melhorar a compatibilidade e o desempenho em termos de propriedades das blendas imiscíveis, usualmente compostos denominados de agentes compatibilizantes ou de acoplamento têm sido empregados (Gaylord, 1989; Guo *et al.*, 1997; Marco *et al.*, 1997; Guo *et al.*, 1998; Deanin e Manion, 1999).

### 3.4 Agente Compatibilizante

Agentes compatibilizantes são espécies adicionadas a blendas imiscíveis, os quais atuam na interface das mesmas reduzindo o tamanho dos domínios e garantindo a distribuição homogênea da fase dispersa na matriz, bem como uma boa adesão entre as fases. A compatibilização é um processo de conversão de uma mistura multifásica de polímeros imiscíveis em blendas com melhores propriedades, normalmente não obtidas com os componentes

individuais, consistindo em uma etapa de fundamental importância na preparação de blendas de polímeros imiscíveis para diversas aplicações (Libio, 2011).

A incorporação de agente compatibilizante reduz a tensão interfacial entre as fases, proporcionando o aumento da adesão entre estas e uma dispersão mais fina, melhorando as propriedades mecânicas da mistura. A obtenção de blendas com propriedades físicas e mecânicas satisfatórias depende da sua morfologia, a qual depende da composição da blenda, da adesão entre as fases e das propriedades viscoelásticas dos compostos (Libio, 2011).

Vale salientar que a presença do compatibilizante torna a mistura polimérica menos incompatível, entretanto não leva à formação de uma mistura molecularmente homogênea. Este tipo de composto atua na interface das duas fases imiscíveis como surfactante polimérico, reduzindo a tensão interfacial e promovendo a adesão entre as fases dos polímeros. Em alguns casos, uma pequena quantidade de agente compatibilizante, como 0,5 a 2% em massa é o suficiente para a estabilização das fases (Gaylord, 1989; Ajji e Utracki, 1996; Arnal *et al.*, 2000).

Estudos têm discutido a compatibilização de blendas poliméricas imiscíveis. Os parâmetros mais importantes que governam as propriedades mecânicas desses materiais são a distância, o tamanho e a distribuição entre as partículas, bem como a adesão interfacial entre elas. A adesão entre as fases depende, por sua vez, das condições de processamento, da viscosidade e do comportamento viscoelástico dos componentes na mistura, além da presença ou não de agentes de compatibilização (Hanamoto, 2005; Fiegenbaum, 2007; Ferreira *et al.*, 2011).

Um agente de compatibilização efetivo modifica a morfologia e adesão interfacial na blenda por:

- Reduzir a tensão interfacial;
- Permitir uma dispersão mais fina;
- Aumentar a estabilidade com relação à segregação das fases;

- Resultar em melhor adesão interfacial.

Algumas pesquisas tem demonstrado que argilas modificadas quimicamente (organofílicas) também podem atuar como agentes compatibilizantes para blendas imiscíveis (Voulgaris e Petridis, 2002; Gelfer *et al.*, 2003; Ray S. S, 2007; Ferreira *et al.*, 2011; Bendjaouahdou e Bensaad, 2013).

Oldenbo (2001) estudou o efeito da adição de argila nas propriedades mecânicas de TPOs. O autor reportou um aumento na dureza e drástica diminuição na resistência ao impacto quando a quantidade de argila foi aumentada. A fraca dispersão da argila na matriz polimérica contribuindo para a formação de agregados de argila (*tactoids*) resultou na concentração de tensão e, portanto, na diminuição da resistência ao impacto. Estudos similares sobre nanocompósitos de TPO/argila para aplicações automotivas e outras aplicações foram reportados na literatura (Garces *et al.*, 2000; Mehta *et al.*, 2004; Lee, H. *et al.*, 2005; Mishra *et al.*, 2005; Ferreira *et al.*, 2011). Dentre eles, os trabalhos de Ferreira *et al.* (2011) e Mishra *et al.* (2005) tratam da preparação de nanocompósitos PP/EPDM/argila organofílica. Este segundo grupo empregou a argilas organofílica provenientes da Southern Clay Products Cloisite 20A (C20A) para a preparação dos nanocompósitos e avaliaram o efeito do PP modificado com anidrido maléico (como compatibilizante) nas propriedades mecânicas e reológicas de nanocompósitos de TPO/argila organofílica. Os teores da argila C20A empregados neste estudo foram de 2,5 e 5,0% e a razão argila/compatibilizante no híbrido foi mantida em 3:1. Esses teores foram escolhidos com base em trabalhos desenvolvidos pelo grupo. Para os autores, a presença do compatibilizante não só melhorou a intercalação da cadeia polimérica dentro das lamelas da argila, mas também promoveu mudanças na composição do elastômero termoplástico, o que segundo estes, é um fator de extrema importância para a aplicação final do nanocompósito TPO/argila. As propriedades mecânicas também foram melhoradas substancialmente quando comparado ao seu homólogo puro.

### **3.5 Blendas de Polipropileno (PP)/ Terpolímeros de Etileno-propileno-dieno (EPDM)**

Um tipo de blenda muito sintetizada na indústria plástica é a constituída por poliolefinas termoplásticas, a exemplo do PP ou do PE, e um elastômero, onde se busca tornar o material mais flexível e resistente a ação de intempéries, sem gerar tanta perda das propriedades mecânicas, característica desses materiais. Esses materiais são denominadas de poliolefinas termoplásticas elastoméricas (Thermoplastic Polyolefin Elastomers – TPOs). As aplicações das TPOs dependem das suas propriedades as quais são determinadas pela composição, estrutura das fases constituintes e estrutura molecular (Thompson *et al.*, 2011a).

Uma vez que o polipropileno apresenta baixa resistência ao impacto a baixas temperaturas, limitando sua aplicabilidade quando esta propriedade é requerida, a incorporação de borracha EPDM, em geral não reticulada vem sendo adotada como alternativa para minimizar esta deficiência (Da Silva e Coutinho, 1996; Abreu *et al.*, 2006) e têm recebido bastante atenção nestes últimos anos. Em alguns destes produtos a borracha pode apresentar um baixo grau de reticulação para aumentar a resistência térmica e a resistência à compressão, mas geralmente se tem estruturas não reticuladas. Esta é uma classe especial de TPO que apresenta as características elásticas dos elastômeros, além da reversibilidade térmica e da processabilidade dos materiais termoplásticos. (Fiegenbaum, 2007).

Partículas de EPDM dispersas em PP é um recurso comumente utilizado pela indústria automotiva (Mehta *et al.*, 2004; Lee, H.-S. *et al.*, 2005; Mishra *et al.*, 2005; Lee *et al.*, 2006a; Thompson *et al.*, 2011a). Componentes como para-choques e outras partes que estão em contato direto com o ambiente externo necessitam de uma maior proteção contra agentes UV e ação de intempéries. É possível alterar as propriedades da blenda a partir do uso de diferentes percentuais de PP e EPDM na mistura.

Misturas de PP e EPDM não vulcanizado são conhecidas como poliolefinas termoplásticas elastoméricas ou olefinas termoplásticas (TPOs), enquanto blendas contendo PP e EPDM vulcanizado são chamadas de termoplásticos vulcanizados (TPV) (Mishra *et al.*, 2004; Mishra *et al.*, 2005). A TPO atrai mais interesse da indústria automotiva, pois além de ter propriedades mais atraentes para suas aplicações que o TPV, possui a facilidade de processamento do PP e a elasticidade de um elastômero (Thompson *et al.*, 2011a).

A blenda de PP/EPDM é uma mistura imiscível e incompatível em razão da diferença de estrutura química e da polaridade dos componentes. Sendo assim, a sua compatibilização é de fundamental importância para a obtenção de um material com boas propriedades mecânicas (Sadi *et al.*, 2010). A incorporação de agentes de compatibilização nas blendas PP/EPDM reduz a tensão interfacial entre os dois constituintes, como consequência, resulta na melhor dispersão do componente em menor quantidade na blenda, em geral a fase elastomérica. A estabilidade da morfologia destas blendas depende de muitos fatores, entre os quais as propriedades interfaciais e reológicas. O polímero que forma a fase contínua depende da quantidade relativa e da viscosidade dos componentes envolvidos (Fiegenbaum, 2007). Quando compatibilizadas, essas blendas podem combinar as melhores propriedades de ambos os materiais. Os setores de embalagens e automotivo são os maiores mercados consumidores destas blendas. Contudo, devido a sua imiscibilidade, formam um sistema heterogêneo com alta tensão interfacial, baixa adesão entre as fases e, como consequência, propriedades mecânicas pobres e inadequadas para sua utilização industrial (Sadi *et al.*, 2010).

Apesar da incorporação da fase elastomérica ao PP aumentar suas propriedades de resistência ao impacto e deformação máxima, em geral, resulta na perda de resistência à tração, de resistência ao escoamento, do módulo, rigidez e dureza o que limita o campo de aplicação destes materiais (Lu *et al.*, 2000; Tang *et al.*, 2004). A incorporação de cargas reforçantes às TPOs resulta no aumento da rigidez e dureza, resistência à tração, impacto, deflexão ao calor, permeabilidade, resistência térmica. Contudo, as cargas convencionais

como talco, mica e carbonato de cálcio além de introduzirem uma maior rigidez também aumentam a densidade, a viscosidade do fundido e diminuem a tenacidade. Visando, portanto melhorar as propriedades dos elastômeros termoplásticos sem comprometer a densidade e processabilidade dos mesmos, estudos sobre o efeito da incorporação de pequenos teores de cargas nanoparticuladas a estes materiais têm sido conduzidos.

### **3.6 Argilas**

As argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina proveniente da decomposição das rochas feldspáticas, bastante abundantes na crosta terrestre, compostas por partículas de um único ou pela mistura de diversos argilominerais e que apresentam plasticidade quando umedecidas com água. Sob o aspecto físico-químico, as argilas podem ser consideradas como sistemas dispersos de minerais, nos quais predominam partículas de diâmetro abaixo de 2  $\mu\text{m}$  (De Sousa Santos, 1989; Yariv e Michaelian, 2002).

Além dos argilominerais presentes na sua composição, as argilas podem conter outros materiais e minerais acessórios tais como: matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais, e podem conter também minerais não cristalitos ou amorfos (De Souza Santos e Santos, 1992).

Os argilominerais são minerais cristalinos formados por silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, cuja plasticidade, quando úmidos, permite a sua moldagem em distintas formas das mais simples as mais complexas. Quando secos apresentam boa dureza e estabilidade dimensional, mas se queimados em temperaturas elevadas (aproximadamente 1000°C) podem adquirir dureza comparável ao do aço. Estes compostos são silicatos hidratados que possuem estrutura em camadas constituídas por folhas contínuas formadas por tetraedros de silício e/ou alumínio e oxigênio e octaedros de alumínio ou magnésio ou mesmo ferro, oxigênio e hidroxila (De Souza Santos e Santos, 1992).

Uma forma de classificar as argilas está relacionada com o tipo de cátion presente na folha octaédrica. Se for um cátion divalente, como o  $Mg^{2+}$ , todos os sítios octaédricos estão ocupados e a argila é classificada como do tipo trioctaédrica. Quando os cátions são trivalentes como o  $Al^{3+}$ , somente 2/3 dos sítios estão ocupados e as argilas são do tipo dioctaédrica. A nomenclatura para os tipos de camadas é uma simples expressão da razão entre as folhas tetraédricas e octaédricas. Assim sendo, um argilomineral com camada 1:1 tem uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica, enquanto que um argilomineral do tipo 2:1, contém duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica interna (De Sousa Santos, 1989; De Souza Santos e Santos, 1992; Neumann *et al.*, 2000).

As substituições de íons do tipo  $Si^{4+}$  das folhas tetraédricas por cátions de  $Al^{3+}$ , ou de  $Al^{3+}$  por  $Mg^{2+}$  nas folhas octaédricas, são tipicamente isomórficas pelo fato de não causar distorções na estrutura da lamela, ou seja, os íons envolvidos no processo de substituição apresentam-se em tamanhos similares. Estas substituições geram um excesso de carga negativa nas camadas da argila sendo responsáveis por algumas das propriedades interessantes apresentadas pela mesma. A quantidade de cátions adsorvidos necessária para neutralizar as cargas negativas nas camadas do material é medida pela capacidade de troca catiônica do argilomineral (De Sousa Santos, 1989). Os cátions trocáveis não pertencem à estrutura do cristal e estão fracamente ligados à superfície do mesmo, sendo facilmente trocados por cátions orgânicos (Utracki, 2004; Peng *et al.*, 2005; Salman *et al.*, 2007).

Outra característica importante das argilas segundo Souza Santos (1989) está relacionada ao processo pelo qual a distância interlamelar,  $d_{(001)}$ , se expande além do seu limite original, em torno de 9,5 Å, como resultado da adsorção de moléculas de água nos espaços interlamelares, podendo atingir até 40 Å no caso das esmectitas. Esse processo é chamado inchamento e deve-se ao equilíbrio de ionização entre os cátions adsorvidos e as superfícies das partículas, que ocorre quando a argila é dispersa em água.

Montmorilonita é o nome dado à argila que foi encontrada próxima da Montmorillonite na França, identificada por Knight no ano de 1896. É o



filossilicato mais usado para preparação de nanocompósitos poliméricos. Comercialmente, esta argila é fornecida na forma de pó com um tamanho de partícula de aproximadamente 8  $\mu\text{m}$ , cada uma contendo cerca 3000 lâminas com uma razão de aspecto moderada (de 10-300)(Utracki, 2004). As montmorilonitas são também conhecidas como bentonitas e esmectitas, no entanto, industrialmente esses termos representam minerais diferentes com diferentes graus de pureza. Bentonita é composta de argilominerais (esmectitas) e impurezas, tais como: sílica, caulinita, quartzo, feldspato, apatita, calcita, dolomita, carbonato de sódio, matéria orgânica, entre outros (Guyen, 2011).

A montmorilonita é uma argila pertencente ao grupo estrutural dos filossilicatos 2:1 (Figura 3.5) composta por camadas estruturais constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica, com uma folha central octaédrica de alumina, que se mantêm unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas que apresentam espessura que pode chegar a 1 nanômetro e dimensões laterais que podem variar de 300Å a vários microns. A montmorilonita em seu estado natural tem caráter hidrofílico e, para haver uma boa dispersão em matrizes poliméricas, é necessário torná-la organofílica (De Sousa Santos, 1989).

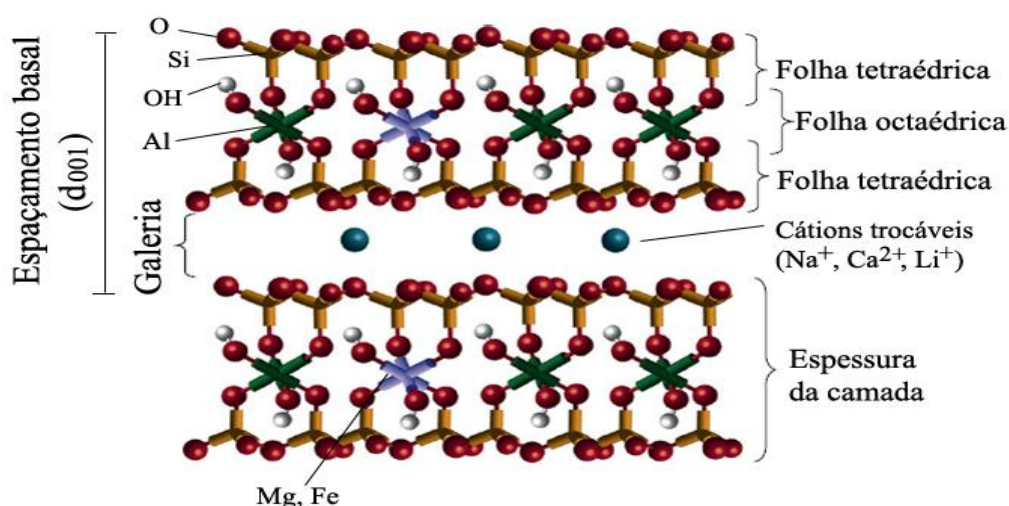


Figura 3.5 - Estrutura dos Filossilicatos 2:1 mostrando duas camadas de silicato de alumínio com cátions sódio na galeria.

Fonte: Paul e Robeson (2008).

Geralmente, a organofilização pode ser feita através da reação de troca iônica dos cátions presentes na superfície e no espaço interlamelar dos argilominerais, por cátions surfactantes do tipo aquilamônio primário, secundário, terciário, ou quaternário (De Sousa Santos, 1989). A capacidade de troca de cátions (CTC) das argilas tipo montmorilonitas está entre 80 e 150 meq/100 g de argila (Coelho, 2010). A capacidade de inchar e a troca catiônica que torna a superfície do silicato organofílica e mais compatível com líquidos orgânicos ou polímeros são características atrativas e que possibilitam a utilização destes materiais como aditivo nanométrico em plásticos para obtenção de nanocompósitos poliméricos (Markarian *et al.*, 2003; De Paiva *et al.*, 2006; Bottino *et al.*, 2009).

Quando as argilas organofílicas são incorporadas ao polímero, o caráter de reforço que as partículas da argila exercem deve-se às restrições de mobilidade das cadeias poliméricas em contato com as partículas da argila. Desta forma, ocorre a melhoria das propriedades do material (resistência à tração, compressão, fratura e os aumentos no módulo de Young) têm sido relacionados com a dispersão; o grau de delaminação; o fator de forma da argila; e as interações interfaciais polímero-argila (Coelho, 2010). As propriedades térmicas, ópticas, de inflamabilidade e de resistência a solventes também são melhoradas pela incorporação da argila no polímero. A maior estabilidade térmica está relacionada com a diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para interior do nanocompósito devido à barreira formada pelas partículas da argila. Assim, sem oxigênio, principal fator de deterioração do polímero, o nanocompósito é mais resistente à degradação oxidativa (Sinha Ray e Okamoto, 2003).

Vale salientar que os contaminantes orgânicos presentes nas bentonitas podem afetar a quantidade de modificador orgânico incorporado nas galerias da argila durante a modificação da mesma por troca catiônica. Consequentemente, eles podem indiretamente afetar as interações

polímero/argila, e assim a extensão de intercalação ou esfoliação no nanocompósito final. Portanto, é fundamental uma purificação capaz de remover seletivamente matéria orgânica das bentonitas (sem variar sua estrutura) bem como outros contaminantes para maximizar a eficiência do processo de modificação orgânica antes da incorporação no polímero. Esse interesse de remover matéria orgânica deve-se à necessidade de purificação destes sólidos para vários fins de aplicação (De Sousa Santos, 1989; Leite *et al.*, 2010). Além disso, a forma de preparação da argila organofílica, como por exemplo, a quantidade de água empregada como meio dispersante também afeta na qualidade da argila organofílica e, conseqüentemente, do nanocompósito (Silva *et al.*, 2009).

### 3.7 Nanocompósitos

Nanocompósitos poliméricos compreende uma classe de materiais híbridos onde substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas são dispersas dentro de uma matriz polimérica (Wang, 2001). Um dos sistemas mais promissores é o híbrido baseado em polímeros orgânicos e argilominerais inorgânicos constituídos de silicatos em camadas (Tidjani e Wilkie, 2001). Os nanocompósitos polímero/silicatos em camadas são similares aos compósitos poliméricos convencionais, pois eles usam cargas para obter propriedades as quais não estão disponíveis nos polímeros não carregados. Entretanto, ao contrário dos compósitos convencionais que mostram melhoramento de propriedades (mecânicas, térmicas, de barreira, retardância de chama e estabilidade dimensional) empregam elevados teores de carga (10 – 60 % em massa), os nanocompósitos mostram melhoramento destas propriedades utilizando baixos níveis de carga (1 - 5% em massa). Isto é possível uma vez que as cargas nos nanocompósitos não estão apenas em dimensões nanométricas, mas dispersas e interagindo com o polímero em escala nanométrica (Novak, 1993; Sinha Ray e Okamoto, 2003; Utracki, 2004).

Existem três métodos principais empregados na preparação de nanocompósitos polímero/silicatos em camadas, são estes: polimerização *in*

*situ*, intercalação por solução e intercalação no estado fundido (Li *et al.*, 2003; Utracki, 2004).

Na polimerização *in situ* argila organofílica é misturada e dispersa no monômero o qual penetra entre as suas lamelas expandindo-a e iniciando a reação de polimerização. Este foi o primeiro método empregado para sintetizar nanocompósitos polímero-silicato em camadas e atualmente é o processo convencional de síntese de nanocompósitos com matriz termofixa (Messersmith e Giannelis, 1994). No método de intercalação por solução polímero e argila são dispersos em solvente orgânico, onde o polímero é adsorvido nas camadas expandidas do silicato. Com a evaporação do solvente as camadas do silicato reorganizam-se formando uma estrutura intercalada. Economicamente e ambientalmente se trata de um método pouco viável por envolver o uso de grandes quantidades de solventes orgânicos, no entanto, este tipo de rota permite a intercalação de polímeros com baixa ou nenhuma polaridade (Shen *et al.*, 2002).

Desde que foi introduzido por Giannelis em 1990, a intercalação por fusão se tornou o método mais atrativo para a preparação de nanocompósitos polímeros/silicatos em camadas. Nele o polímero é misturado com a argila organofílica e em seguida, processado para fundir o material e permitir a intercalação das moléculas orgânicas entre as lamelas do silicato. O método de intercalação por fusão tem como principais vantagens o baixo custo, a ausência de solventes e a utilização de equipamentos convencionais de processamento tais como misturadores, extrusoras e injetoras, o que favorece a produção em escala (Davis *et al.*, 2002; Shen *et al.*, 2002; Sinha Ray e Okamoto, 2003).

Existe um grande interesse, por parte da indústria e pesquisadores, no uso do polipropileno (PP) para preparação de nanocompósitos em função deste termoplástico exibir uma combinação atrativa de baixo custo, baixa densidade e versatilidade em termos de propriedades e aplicações (Twede e Goddard, 2010). Além disso, se espera que com a preparação dos nanocompósitos algumas limitações apresentadas pelo PP tais como: baixa propriedade de

barreira ao oxigênio, baixa estabilidade térmica e dimensional possam ser transpostas ampliando assim sua gama de aplicações (Modesti *et al.*, 2006).

As propriedades dos nanocompósitos PP/argila organofílica são fortemente dependentes das características da argila por isso, em geral na preparação desses materiais são empregadas argilas importadas comerciais frequentemente provenientes de empresas como a National Lead Industries, a Sud-Chemie e a Southern Clay Products. Entretanto, a origem e todo processo envolvido na preparação desses insumos eleva o seu custo e pode inviabilizar a aplicação desses nanocompósitos poliméricos por indústrias brasileiras (Kawasumi *et al.*, 1997; Coelho *et al.*, 2007). Em função disto, neste estudo a proposta foi utilizar argilas bentonitas, de origem regional, abundantes e de baixo custo, na preparação dos nanocompósitos. Para tanto antes da modificação química, as argilas devem ser purificadas para remoção da matéria orgânica, etapa esta de grande importância visto que a presença deste contaminante pode intervir na eficiência de conversão da argila natural em organofílica e conseqüentemente reduzir as interações polímero/argila e assim a extensão de intercalação ou esfoliação no nanocompósito final.

O grau de esfoliação da argila em presença do polímero bem como a afinidade entre ambos é um dos fatores que governam o melhoramento das propriedades dos nanocompósitos (Garcia-López *et al.*, 2003). Conforme reportado por Araújo *et al.* (2012) em seus estudos, a interação interfacial entre PP/argila organofílica pode ser alcançada através do uso de agentes compatibilizantes.

O desenvolvimento de pesquisas sobre nanocompósitos PP/argila vem se ampliando muito nos últimos anos e alguns pesquisadores têm proposto a adição de argila organofílica não ao polímero puro, mas à mistura de PP com outros polímeros especialmente com o intuito de melhorar propriedades e ampliar o uso deste pelas indústrias, a exemplo da automobilística. Alguns desses estudos envolvendo especificamente TPO/argila para aplicações automotivas e outras aplicações foram reportados na literatura por (Garces *et*

*al.*, 2000; Mehta *et al.*, 2004; Lee, L. J. *et al.*, 2005; Mishra *et al.*, 2005; Austin e Kontopoulou, 2006; Ferreira *et al.*, 2011).

### 3.8 Revisão Bibliográfica Específica

Mehta *et al.* (2004), prepararam nanocompósitos de olefina termoplástica (TPO) comercial composta de 70% em massa de PP isotático e 30% em massa da borracha de etileno-propileno (EPR)/argila organofílica comercial Cloisite 20A (C20A) com teores de argila variando de 0,6 - 6,7% em massa. As misturas foram preparadas em uma extrusora dupla e em seguida injetadas na forma de corpos de prova de flexão e impacto. Polipropileno enxertado com anidrido maléico (PP-g-MA), em teores que variaram de 0,25% a 3,0 % em massa, foi empregado como agente compatibilizante para as misturas. A morfologia dos nanocompósitos TPO/argila foi investigada com microscopia de força atômica (MFA), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), e difratometria de raios X (DRX). As propriedades mecânicas e reológicas dos nanocompósitos também foram avaliadas. De acordo com os resultados, o tamanho de partícula da borracha EPR presente no nanocompósitos TPO/argila organofílica foi progressivamente reduzido com o incremento no teor de argila. Os autores atribuíram essa redução ao aumento da viscosidade do fundido com o incremento do teor de carga que segregou preferencialmente para a região de interface entre as partículas de borracha e a matriz, impedindo a coalescência; ou aos modificadores químicos da argila e ao PP-g-MA que atuaram como agentes interfaciais, reduzindo a tensão interfacial e reduzindo o tamanho de partícula da borracha EPR. O aumento no teor de carga resultou na elevação no valor do módulo de flexão, sendo esta em torno de 50% para o caso onde o teor de carga foi de 6,7% em massa. A resistência ao impacto (IZOD) das amostras sem entalhe aumentou substancialmente ou manteve-se estável, enquanto que a resistência ao impacto das amostras entalhadas diminuiu na medida em que o teor de carga foi elevado.

Ahmadi *et al.* (2005), prepararam nanocompósitos de etileno propileno dieno/argila montmorilonítica organofílica (EPDM-CN<sub>s</sub>) via fusão empregando

dois métodos de mistura distintos denominados pelos autores de método direto e indireto. No método direto EPDM, argila organofílica e o compatibilizante, oligômero de EPDM enxertado com anidrido maléico (MAH -g- EPDM) foram misturados em uma única etapa empregando um misturador dupla rosca. O método indireto foi realizado em dois estágios: No primeiro estágio, compatibilizante (MAH -g- EPDM) e argila foram adicionados ao misturador para produzir um concentrado. No segundo estágio os grânulos de MAH -g- EPDM/argila organofílica foram diluídos em EPDM para obter os nanocompósitos de EPDM-CN<sub>S</sub>. A argila montmorilonita organofílica foi preparada, pelos autores, a partir de uma montmorilonita sódica com o modificador orgânico octadecilamina e empregada em teores de 2 a 15 partes por cem de borracha (pcr). O teor de compatibilizante foi mantido em 20 pcr para todas as composições. Após a preparação dos nanocompósitos, por ambos os métodos, estes foram vulcanizados e em seguida moldados por compressão. Os autores também preparam compósitos EPDM–argila montmorilonita natural (EPDM-CCs). A dispersão das camadas de silicato na matriz de EPDM foi caracterizada por difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Propriedades mecânicas, térmicas e químicas dos nanocompósitos também foram avaliadas e comparadas com os compósitos obtidos. De acordo com os resultados, as partículas da argila organofílica foram completamente esfoliadas na matriz de EPDM independente do método de mistura empregado. Os ensaios mecânicos, térmicos e químicos mostraram que as propriedades dos nanocompósitos foram significativamente melhoradas com a adição da argila organofílica e que o método de mistura empregado teve pouca influência nos resultados. Por outro lado quando comparados aos compósitos convencionais os nanocompósitos exibiram excelentes propriedades mecânicas, térmicas e químicas.

Lee *et al.* (2005) avaliaram em seus estudos a morfologia e propriedades mecânicas de nanocompósitos a base de TPO/argila organofílica comercial preparados pelo processo de fusão empregando uma extrusora dupla rosca



corrotativa. A TPO foi preparada a partir da mistura por fusão de PP, não modificado e modificado com anidrido maléico (PP-g-MA), com 10%, 20%, 30% e 40% de borracha de etileno-octeno. A quantidade de argila organofílica empregada para preparação dos nanocompósitos foi de 1%, 2,8% e 6,8%. Após extrusão os nanocompósitos de TPO/argila organofílica foram injetados na forma de corpos de prova de tração e impacto IZOD e as propriedades mecânicas avaliadas. As formulações finais continham teores de aproximadamente 0, 1, 2,8 e 6,8% em peso de argila e 30% do elastômero. A morfologia dos nanocompósitos, dispersão da argila e fase elastomérica, foi avaliada por microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia de força atômica (MFA) e difratometria de raios X de alto ângulo. De acordo com os autores a adição de argila na TPO levou a redução na razão de aspecto da fase dispersa-fase elastomérica bem como do tamanho aparente das partículas do elastômero. Os autores atribuíram este último ao aumento na viscosidade do fundido e as partículas de argila que atuaram no sentido de prevenir a coalescência das partículas do elastômero durante o processamento. Estas reduções foram mais significativas quando menores teores de argila foram empregados. Ainda segundo os autores, as alterações morfológicas promovidas pela presença das partículas de argila e do elastômero resultam na melhoria das propriedades mecânicas dos nanocompósitos. Entretanto, para os autores existe um teor crítico de elastômero, tamanho de partículas e/ou distância interpartículas para o qual esses materiais são super-resistentes.

Lee *et al.* (2006b) dando prosseguimento ao estudo anterior (Lee, H. *et al.* (2005) avaliaram o comportamento de expansão térmica dos nanocompósitos a base de TPO/argila organofílica, previamente preparados, usando um analisador termomecânico (ATM). Os efeitos de ambos, domínios de elastômero e partículas da carga, sobre o comportamento de expansão térmica dos nanocompósitos foram investigados por meio de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia de força atômica (MFA). Segundo os autores a adição de elastômeros tende a aumentar o coeficiente de dilatação térmica linear. Por outro lado, a adição de argila diminui significativamente a expansão



térmica das amostras injetadas, tanto nas direções transversais quanto nas do fluxo, sendo mais significativo neste último. Este efeito anisotrópico das partículas foi mais pronunciado com o incremento dos teores de argila e/ou de elastômero. Além disso, mais uma vez as análises revelaram a dependência das dimensões das partículas de ambos, argila e elastômero, com a concentração de argila no nanocompósito; maiores teores de argila resultam em maiores viscosidades do fundido e o efeito “barreira” da argila no impedimento da coalescência das partículas do elastômero.

Chiu *et al.* (2010) prepararam nanocompósitos a partir de blendas de polipropileno (PP)/polietileno de alta densidade (PEAD) por processamento no estado fundido em extrusora dupla rosca corrotativa. As blendas de PP e PEAD, na proporção de 1:1, não compatibilizadas e compatibilizadas com 15 % em massa de EPDM enxertado com anidrido maléico (EPDM-MA) foram misturadas com 3% e 5% de argila organofílica comercial Cloisite 15A (15A). Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de raios X (DRX) que confirmaram a dispersão da argila em escala nanométrica nas misturas de PP/PEAD sem e com o compatibilizante. As micrografias revelaram que o compatibilizante foi eficiente em promover a interação entre o PP e o PEAD e que as camadas da argila 15A foram intercaladas e/ou parcialmente esfoliadas nas misturas de PP/PEAD quando EPDM-MA estava presente, indicando assim a formação de nanocompósitos. As propriedades térmicas e mecânicas também foram avaliadas. Resultados de calorimetria exploratória diferencial indicaram que a adição da argila acelerou a cristalização do PP nas misturas por outro lado teve pouco efeito sobre o PEAD. A presença de EPDM-MA pouco influenciou o comportamento de cristalização e fusão das misturas. O aumento da estabilidade térmica da mistura PP/PEAD após a formação de (nano) compósitos foi confirmado pela análise termogravimétrica. A estabilidade térmica da mistura de PP/PEAD melhorou após a inclusão da argila, isto é a formação de nanocompósitos aumentou a temperatura de degradação térmica da mistura. A resistência à tração/flexão e o módulo de flexão da blenda aumentou ligeiramente com a

presença da argila 15A. Por outro lado, incorporação de EPDM-MA resultou na diminuição destas propriedades e ganhos consideráveis quanto a resistência ao impacto.

Ferreira *et al.* (2011) prepararam por fusão misturas de PP/EPDM com variadas razões PP:EPDM (90:10; 80:20; 70:30 e 60:40), não compatibilizadas e compatibilizadas com o polipropileno modificado com anidrido maleico (PP-g-MA) em um misturador interno Haake Rheomix 600, operando com rotores do tipo *roller*. A quantidade de argila empregada foi de 1 pcr em relação a massa de EPDM e a quantidade de PP-g-MA foi de 3 vezes a quantidade de argila. A influência da argila e do compatibilizante na morfologia, propriedades mecânicas e reológicas destas misturas foi avaliada. Antes da incorporação à matriz polimérica (PP/EPDM) a argila bentonita foi purificada e modificada organicamente, com o brometo de cetil trimetilamônio, com tecnologia desenvolvida pelo grupo de pesquisa dos autores. Os dados de difratometria de raios X mostraram que o teor de EPDM afetou a morfologia dos nanocompósitos. Nanocompósitos intercalados desordenados foram obtidos quando teores de 20% ou 40% de EPDM foram empregados e intercalados/esfoliados para teores de 10% e 30% de EPDM. A incorporação da argila organofílica provocou alterações nas propriedades morfológicas, mecânicas e reológicas das misturas, especialmente daquelas preparadas com 30% em massa de EPDM onde a ação compatibilizante da argila foi observada. O processo de compatibilização praticamente não foi alterado com a incorporação simultânea da argila e do PP-g-MA, fato esse que segundo os autores, sugere que a argila organofílica pode substituir o compatibilizante orgânico PP-g-MA, no melhoramento da interface e estabilização da morfologia das blendas PP/EPDM.

Braga *et al.* (2012), prepararam nanocompósitos de TPO comercial a base de PP(50%) e EPDM (50%)/argila organofílica pelo processo de intercalação no estado fundido em câmara interna de mistura acoplada a um reômetro de torque Haake. Segundo os autores, inicialmente foram preparados concentrados do agente compatibilizante polipropileno modificado com

anidrido maleico (PP-MA) e argila organofílica comercial importada (Claytone 40) (argila organofílica) nas proporções de 1:1, 2:1 e 3:1 os quais foram posteriormente diluídos na matriz TPO mantendo o teor de argila fixo em 5% em massa. A morfologia e a caracterização estrutural das misturas foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de raios X (DRX), respectivamente. A fim de estabelecer a influência da razão PP-MA/argila organofílica no comportamento dos nanocompósitos as propriedades mecânicas (módulo elástico, tração e alongamento na ruptura), térmicas e reológicas também foram investigadas. De acordo com os autores, os resultados mostraram que a presença do agente compatibilizante (PP-MA) bem como a razão entre este e a argila organofílica tiveram influência nas propriedades dos nanocompósitos afetando também o grau de cristalinidade e o processo de cristalização. A adição de maiores teores de PP-MA promoveu uma melhor dispersão da argila organofílica na matriz de TPO. Conforme revelado pela difratometria de raios X e confirmados pela reometria, foram obtidos nanocompósitos com estruturas mistas intercaladas e esfoliadas que resultaram em maiores valores de módulo e deformação na ruptura, especialmente quando a razão de 3:1 de PP-MA/argila foi empregada.

Bendjaouahdou e Bensaad (2013), estudaram os efeitos da adição de argila bentonita organofílica comercial na morfologia e balanço de propriedades (resistência tênil e tenacidade) da blenda imiscível de polipropileno (PP) e borracha natural. As blendas de nanocompósitos (nanoblendas) foram preparadas por processamento no estado fundido; inicialmente misturadas em um moinho do tipo Brabender e em seguida processadas em uma extrusora monorosca. Neste estudo, foram avaliadas seis formulações, com teores de 0, 1, 3, 5, 7 e 9% em massa de argila organofílica. A razão em massa de PP/borracha natural foi mantida constante em 90/10. As amostras foram moldadas por compressão na forma de corpos de prova de tração e impacto e suas propriedades mecânicas determinadas. As nanoblendas também foram caracterizadas morfologicamente, por difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV); termicamente por termogravimetria

(TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC); quanto a estabilidade química pelo método gravimétrico e reologicamente. Segundo os autores, de forma geral melhores resultados quanto às propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e de resistência química (absorção a solvente), foram obtidas quando o teor de 3% de argila organofílica foi empregado. De acordo com os autores esse teor de argila resultou em um bom balanço entre rigidez (expressa pela resistência à tração e dureza) e ductilidade (expressa pelo alongamento na ruptura e resistência ao impacto). Além disso, os resultados de DRX confirmaram a intercalação das cadeias macromoleculares da mistura entre as lamelas da argila organofílica, evidenciado pelo aumento da distância interplanar basal ( $d_{001}$ ) da argila no polímero difratometria; as micrografias revelaram que os domínios da fase borracha foram reduzidos e melhor distribuídos o que resultou consequentemente em melhores propriedades mecânicas. Os resultados de DSC mostraram que a intercalação da borracha natural entre as lamelas da argila e a interação desta com o polipropileno resultou na diminuição dos tamanhos dos cristalitos do PP e consequentemente da sua temperatura de fusão.

## 4. MATERIAIS E METÓDOS

### 4.1 Materiais

A olefina termoplástica (TPO) empregada nesse estudo foi composta de polipropileno (PP, H103, densidade de 0,905 g/cm<sup>3</sup> e índice de fluidez de 40 g/10 min a 230 °C/2,16 Kg) da Braskem e do terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM, Keltan 3200A, densidade de 0,860 g/cm<sup>3</sup> e 49% de etileno e viscosidade Mooney 51, ML (1 + 4) a 125 °C) da DSM Elastomers Brazil, nas proporções PP/EPDM de 90:10 e 70:30 (massa/massa).

A argila bentonita Argel 35<sup>®</sup> (AN) proveniente da Bentonit União Nordeste, Campina Grande/PB foi empregada como carga na preparação dos nanocompósitos. De acordo com as informações do fornecedor a argila AN foi modificada organicamente com diferentes surfactantes e/ou por diferentes rotas de organofilização no Laboratório de Físico-química da Unidade Acadêmica de Mineração e Geologia/UFCG/Campina Grande/PB. A argila montmorilonita organofílica comercial (Cloisite 20A), fornecida pela Southern Clay Products, Texas/EUA foi também empregada neste estudo para fins de comparação. As características das argilas organofílicas empregadas estão apresentadas na Tabela 4.1. Os difratogramas de todas as argilas empregadas neste estudo estão apresentadas no Anexo 1.

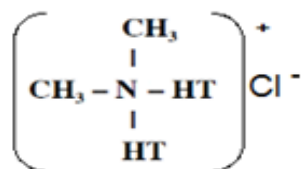
Polipropileno modificado com anidrido maléico (PP-g-MA, Polybond<sup>®</sup>3200, quantidade de anidrido maléico 1% em massa e índice de fluidez de 115 g/10 min a 190°C/2,16 Kg) fornecido pela Chemtura Indústria Química do Brasil Ltda foi empregado como compatibilizante comercial.

Tabela 4.1 - Propriedades das argilas empregadas neste estudo.

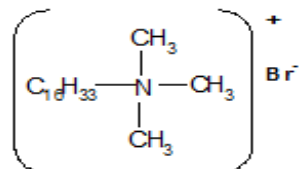
Argila	Código	Modificador orgânico	CTC (meq/g de argila)	d <sub>001</sub> (nm)
Montmorilonita	C20A	<sup>(1)</sup> Íon quaternário de amônio cloreto de dimetildi(estearina	0,95	2,66**
Cloisite 20A		hidrogenada) – 2MTH*		
	APO	<sup>(2)</sup> Íon quaternário brometo de trimetilhexadecil amônio	0,92	2,27
Bentonita	MH	Íon quaternário brometo de trimetilhexadecil amônio	0,92	3,80
Argel 35	MT	Íon quaternário brometo de trimetilhexadecil amônio	0,92	4,10
		e		
	AFA	<sup>(3)</sup> Íon quaternário brometo de tributilhexadecilfosfônio	0,92	2,30

\*T representa (~65 % de C18, 30 % de C16 e 5 % C14).

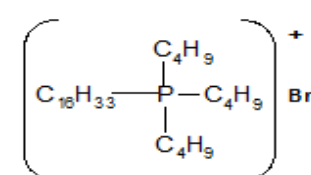
\*\*O valor de d<sub>001</sub> da argila comercial C20A conforme reportado na ficha técnica foi de 2,42 nm, próximo ao determinado neste estudo (Southernclay, 2010).



(1)



(2)



(3)

## 4.2 Métodos

### 4.2.1 *Preparação dos Nanocompósitos*

Foram preparados nanocompósitos a partir das TPOs, com proporções de PP/EPDM de 90:10 e 70:30, empregando três concentrações de argila organofílica, 1, 3 e 5 pcr em relação à massa de EPDM. A influência do agente compatibilizante PP-g-MA na preparação destas TPOs foi avaliada e a razão em massa de PP-g-MA para argila foi fixada em 1:1.

As TPOs e os nanocompósitos não compatibilizados e compatibilizados foram preparados por fusão, em um misturador interno do reômetro de torque Haake, operando com rotores do tipo *roller* a uma temperatura de 180 °C e velocidade de 50 rpm por 15 minutos. Todos os materiais, exceto o EPDM, foram secos em estufa a vácuo a 80°C por 12 horas antes do processamento.

A massa dos insumos que foi alimentada no misturador foi calculada de forma a se obter um fator de enchimento ( $f$ ) de 70% de acordo com a Equação 4.1 (Gregory, 1972), onde  $\rho$  corresponde à densidade da mistura na temperatura de processamento e  $V_F$  ao volume livre da câmara de processamento do misturador interno.

$$m = \rho f V_F \quad (4.1)$$

A composição e a codificação das amostras preparadas neste estudo estão apresentadas nas Tabelas 4.2 a 4.4.

Tabela 4.2 - Composição e codificação da TPO (PP/EPDM 90:10) e dos nanocompósitos TPO/argila com 1,3 e 5 pcr de argila organofílica. Amostras não compatibilizadas.

Amostra	Teor de argila (pcr)	PP (g)	EPDM (g)	Argila (g)	Código
PP/EPDM		45	5	0	PE91
PP/EPDM/C20A		45	5	0,05	PEC20A911
PP/EPDM/APO	1	45	5	0,05	PEA911
PP/EPDM/MH		45	5	0,05	PEMH911
PP/EPDM/MT		45	5	0,05	PEMT911
PP/EPDM/AFA		45	5	0,05	PEAFA911
PP/EPDM/C20A		45	5	0,15	PEC20A913
PP/EPDM/APO		45	5	0,15	PEA913
PP/EPDM/MH	3	45	5	0,15	PEMH913
PP/EPDM/MT		45	5	0,15	PEMT913
PP/EPDM/AFA		45	5	0,15	PEAFA913
PP/EPDM/C20A		45	5	0,25	PEC20A915
PP/EPDM/APO		45	5	0,25	PEA915
PP/EPDM/MH	5	45	5	0,25	PEMH915
PP/EPDM/MT		45	5	0,25	PEMT915
PP/EPDM/AFA		45	5	0,25	PEAFA915



Tabela 4.3 - Composição e codificação da TPO (PP/EPDM 90:10) e dos nanocompósitos TPO/argila com 1, 3 e 5 pcr de argila organofílica. Amostras compatibilizadas.

Amostra	Teor de argila (pcr)	PP (g)	EPDM (g)	PP-g-MA (g)	Argila (g)	Código
PP/EPDM/PP-g-MA	1	45	5	0,05	0	PEP91
PP/EPDM/PP-g-MA/C20A		45	5	0,05	0,05	PEPC20A911
PP/EPDM/PP-g-MA/APO		45	5	0,05	0,05	PEPA911
PP/EPDM/PP-g-MA/MH		45	5	0,05	0,05	PEPMH911
PP/EPDM/PP-g-MA/MT		45	5	0,05	0,05	PEPMT911
PP/EPDM/PP-g-MA/AFA	3	45	5	0,05	0,05	PEPAFA911
PP/EPDM/PP-g-MA/C20A		45	5	0,15	0,15	PEPC20A913
PP/EPDM/PP-g-MA/APO		45	5	0,15	0,15	PEPA913
PP/EPDM/PP-g-MA/MH		45	5	0,15	0,15	PEPMH913
PP/EPDM/PP-g-MA/MT		45	5	0,15	0,15	PEPMT913
PP/EPDM/PP-g-MA/AFA	5	45	5	0,15	0,15	PEPAFA913
PP/EPDM/PP-g-MA/C20A		45	5	0,25	0,25	PEPC20A915
PP/EPDM/PP-g-MA/APO		45	5	0,25	0,25	PEPA915
PP/EPDM/PP-g-MA/MH		45	5	0,25	0,25	PEPMH915
PP/EPDM/PP-g-MA/MT		45	5	0,25	0,25	PEPMT915
PP/EPDM/PP-g-MA/AFA		45	5	0,25	0,25	PEPAFA915

Tabela 4.4 - Composição e codificação da TPO (PP/EPDM 70:30) e dos nanocompósitos TPO/argila com 1, 3 e 5 pcr de argila organofílica. Amostras não compatibilizadas.

Amostra	Teor de argila (pcr)	PP (g)	EPDM (g)	Argila (g)	Código
PP/EPDM		35	15	0	PE73
PP/EPDM/C20A		35	15	0,15	PEC20A731
PP/EPDM/APO	1	35	15	0,15	PEA731
PP/EPDM/MH		35	15	0,15	PEMH731
PP/EPDM/MT		35	15	0,15	PEMT731
PP/EPDM/AFA		35	15	0,15	PEAFA731
PP/EPDM/C20A		35	15	0,45	PEC20A733
PP/EPDM/APO		35	15	0,45	PEA733
PP/EPDM/MH	3	35	15	0,45	PEMH733
PP/EPDM/MT		35	15	0,45	PEMT733
PP/EPDM/AFA		35	15	0,45	PEAFA733
PP/EPDM/C20A		35	15	0,75	PEC20A735
PP/EPDM/APO		35	15	0,75	PEA735
PP/EPDM/MH	5	35	15	0,75	PEMH735
PP/EPDM/MT		35	15	0,75	PEMT735
PP/EPDM/AFA		35	15	0,75	PEAFA735

Tabela 4.5 - Composição e codificação da TPO (PP/EPDM 70:30) e dos nanocompósitos TPO/argila com 1, 3 e 5 pcr de argila organofílica. Amostras compatibilizadas.

Amostra	Teor de argila (pcr)	PP (g)	EPDM (g)	PP-g-MA (g)	Argila (g)	Código
PP/EPDM/PP-g-MA		35	15	0,15	0	PEP73
PP/EPDM/PP-g-MA/C20A		35	15	0,15	0,15	PEPC20A731
PP/EPDM/PP-g-MA/APO	1	35	15	0,15	0,15	PEPA731
PP/EPDM/PP-g-MA/MH		35	15	0,15	0,15	PEPMH731
PP/EPDM/PP-g-MA/MT		35	15	0,15	0,15	PEPMT731
PP/EPDM/PP-g-MA/AFA		35	15	0,15	0,15	PEPAFA731
PP/EPDM/PP-g-MA/C20A		35	15	0,45	0,45	PEPC20A733
PP/EPDM/PP-g-MA/APO		35	15	0,45	0,45	PEPA733
PP/EPDM/PP-g-MA/MH	3	35	15	0,45	0,45	PEPMH733
PP/EPDM/PP-g-MA/MT		35	15	0,45	0,45	PEPMT733
PP/EPDM/PP-g-MA/AFA		35	15	0,45	0,45	PEPAFA733
PP/EPDM/PP-g-MA/C20A		35	15	0,75	0,75	PEPC20A735
PP/EPDM/PP-g-MA/APO		35	15	0,75	0,75	PEPA735
PP/EPDM/PP-g-MA/MH	5	35	15	0,75	0,75	PEPMH735
PP/EPDM/PP-g-MA/MT		35	15	0,75	0,75	PEPMT735
PP/EPDM/PP-g-MA/AFA		35	15	0,75	0,75	PEPAFA735

#### 4.2.2 *Preparação dos Corpos de Prova*

As TPOs e os nanocompósitos TPO/argila provenientes do misturador interno, secos ao ar foram colocadas entre placas de alumínio e em seguida moldadas por compressão na forma de filmes (espessura de aproximadamente 0,05 mm) em uma prensa hidráulica Somar aquecida eletricamente a uma temperatura de 180 °C. O procedimento consistiu em realizar inicialmente uma pré-prensagem, sem carga, durante 10 seg, seguida de prensagem com uma carga de 3 Toneladas pelo mesmo intervalo de tempo. Posteriormente as amostras foram retiradas da prensa e resfriadas a temperatura ambiente para em seguida serem cortadas com o auxílio de uma faca de corte na forma de corpos de prova de tração de dimensões 100 mm x 10 mm x 0,05 mm, segundo a norma ASTM D-882.

### 4.3 Caracterizações

As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), propriedades reológicas e mecânicas. Os equipamentos empregados e as condições de operação adotadas estão descritos a seguir.

#### 4.3.1 *Difratometria de Raios X (XRD)*

As análises de difratometria de raios X foram conduzidas a temperatura ambiente em um equipamento Shimadzu XDR-7000 a 40kV e 30 mA e com um comprimento de onda  $\lambda$  CuK  $\alpha$  = 1,5418Å. As amostras foram examinadas em dois intervalos de  $2\theta$ , 2,0 a 12 graus e 2,0 a 30,0 graus, a uma taxa de 2°/min. Padrões de difratometria de raios X foram obtidos para determinar a distância interplanar basal ( $d_{001}$ ) das argilas não incorporadas e incorporadas na matriz polimérica a base de TPO, por meio da lei de Bragg, conforme Equação 4.2 (Utracki, 2004).

$$d_{001} = \frac{8,8264237}{2\theta} \quad (4.2)$$

Onde:  $d_{001}$  é a reflexão basal do plano (001) do argilomineral na argila em (nm);

$\theta$  é o ângulo do pico referente à reflexão basal (001) da montmorilonita em (graus).

#### 4.3.2 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

A microestrutura dos corpos de prova foi avaliada em um microscópio eletrônico de varredura SuperScan SS X550 da Shimadzu. Esta análise foi realizada na área transversal das amostras criogenicamente fraturadas em nitrogênio e recobertas com uma fina camada de ouro, para evitar o acúmulo de cargas, empregando um metalizador Sanyu eléctron modelo Quick Coater SC-701.

#### 4.3.3 *Propriedades Mecânicas*

Os testes de tração foram conduzidos a temperatura ambiente em uma máquina Instron3366 acoplada a um microcomputador contendo o programa Bluehill. Utilizou-se célula de carga de 500 N e velocidade de afastamento das garras de 10 mm/min. As dimensões dos corpos de prova, medidas com um micrômetro Digimess, foram de aproximadamente 0,05 mm de espessura, 100 mm de comprimento e 10 mm de largura.

As propriedades mecânicas em tração foram analisadas estatisticamente. Os resultados obtidos durante o experimento foram tabulados submetidos à análise de variância utilizando-se o teste “F” a 5 % de probabilidade. Para tanto, foram realizados quatro ensaios, dois utilizando as matrizes PE73 e PEP73 e dois empregando as matrizes PE91 e PEP91, com teores de carga de 1 pcr e 3 pcr incorporados as matrizes.

O delineamento experimental utilizado em cada ensaio foi o de blocos inteiramente casualizados em arranjo fatorial 2 x 6, com doze tratamentos e quatro repetições, constituídos de duas matrizes (PE e PEP) e seis tipos de cargas (Sem carga, A, AFA, C20A, MH e MT), totalizando 48 corpos de prova para cada ensaio. O Anexo 2 mostra um exemplo do cálculo estatístico empregado neste estudo.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Difratometria de RaiosX (DRX)

As Figuras 5.1 a 5.6 mostram os difratogramas das TPOs, com razões de PP/EPDM correspondentes a 90:10 e 70:30 e dos nanocompósitos TPO/argila, contendo 1, 3 e 5 pcr de diferentes argilas organofílicas, não compatibilizadas e compatibilizadas com PP-g-MA, com  $2\theta$  variando de 2-30° (esquerda) e 2-12° (direita). De acordo com a Figura 5.1 (a) fica evidenciado que a incorporação de 1 pcr das argilas organofílicas a TPO PE91, TPO formada pela mistura de PP/EPDM 90:10 não compatibilizada, praticamente não afetou na morfologia do PP pois os picos característicos do PP monoclinico (fase  $\alpha$ ), em  $2\theta$  aproximadamente igual a 14,2°; 16,8°; 18,5°; 19,9° e 21,8° correspondentes aos planos (110); (040); (130); (111); e (131) + (041), respectivamente (Miller, 1960), não mudaram de posição; houve apenas diminuição na intensidade dos mesmos. Por outro lado, quando 1 pcr das argilas organofílicas foi incorporado a TPO compatibilizado (PEP91), Figura 5.1 b, os picos em  $2\theta$  aproximadamente igual a 14,15°; 16,8°; 18,5° foram deslocados para menores valores, além disso houve redução da intensidade dos picos e o surgimento de um novo pico para a TPO preparado com a argila organofílica C20A (PEPC20A911) em 16°, conforme indicado por uma seta na referida figura. Braga e colaboradores (2012) em estudo semelhante quando prepararam nanocompósitos de PP/EPDM/argila organofílica (Claytone 40) compatibilizadas com PP-g-Ma obtiveram resultados semelhantes com o aparecimento de um pico nos difratogramas característico de uma possível fase  $\gamma$  ( $2\theta = 17,21^\circ$ ). Os autores sugerem que uma possível explicação para esse comportamento seja a presença do agente compatibilizante no sistema, que em função de serem moléculas de baixa massa molar possibilitou uma maior mobilidade da cadeia polimérica, reduzindo a viscosidade e promovendo alterações na estrutura cristalina da fase PP (Braga *et al.*, 2012).

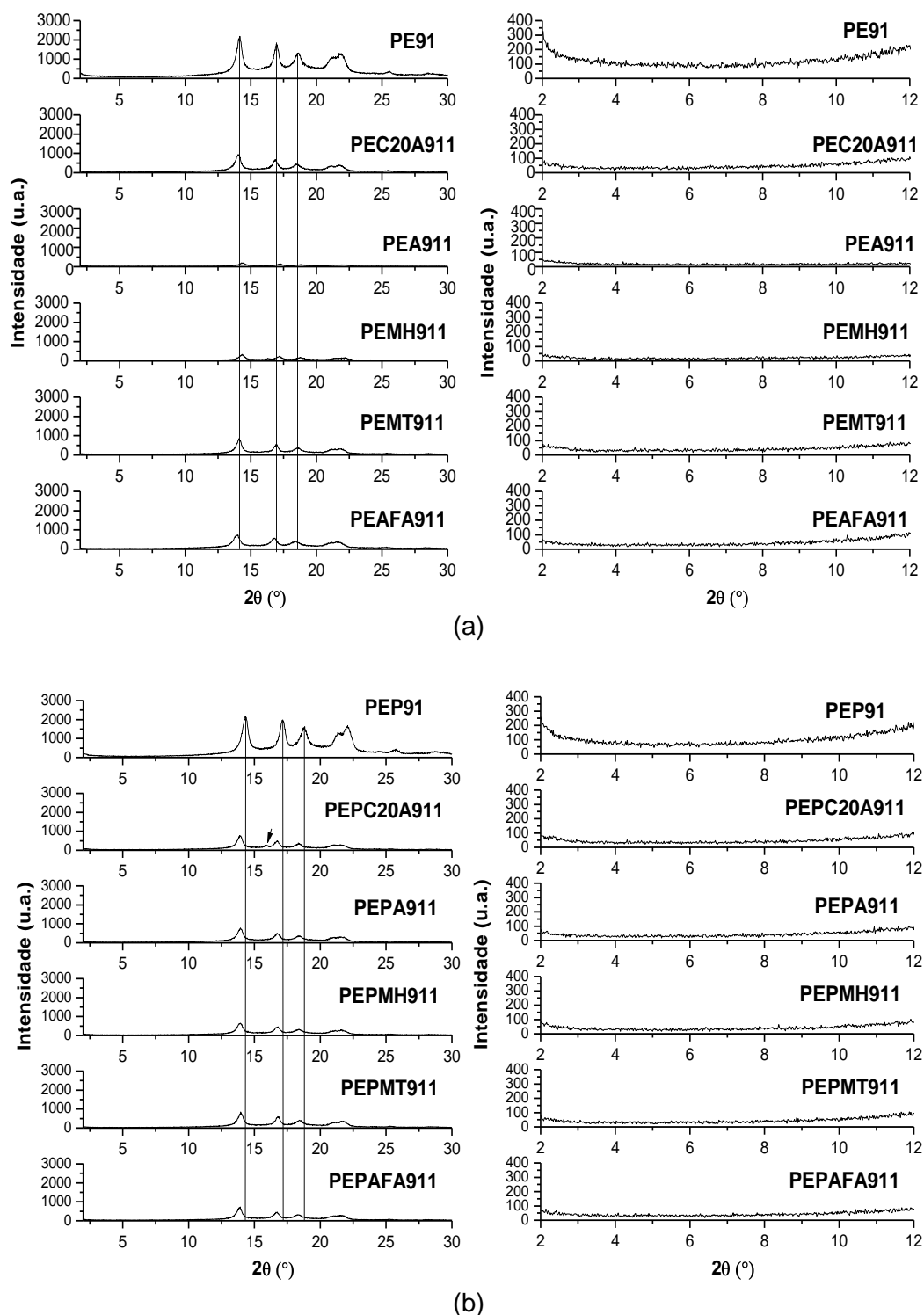


Figura 5.1 - Padrões de raios X das TPOs com razões de PP/EPDM de 90:10 e dos nanocompósitos não compatibilizados (a) e compatibilizados (b) contendo 1 pcr das argilas organofílicas.

Observa-se também, a partir dos difratogramas registrados em  $2\theta$  variando de  $2^\circ$  a  $12^\circ$  (Figuras 5.1 a e b), que a incorporação de 1 pcr das argilas às TPOs não compatibilizada e compatibilizada (PE91 e PEP91) não resultou no surgimento de picos correspondentes ao plano de reflexão (001) das argilas organofílicas. O não surgimento de picos pode ser atribuído a formação de nanocompósitos com morfologia esfoliada ou a não detecção do pico devido a pequena quantidade de argila. A ausência de pico em um difratograma, correspondente a reflexão basal (001) da argila no polímero, sugere que as camadas do silicato estão delaminadas e aleatoriamente dispersas na matriz polimérica. Nesse caso, a excelente nanodispersão do silicato em camadas dentro da matriz polimérica é acompanhada pela perda da ordem de empilhamento das camadas da argila (Manzi-Nshuti e Wilkie, 2007; Rao e Pochan, 2007). Resultado semelhante foi obtido por (Morelli e Ruvolo Filho, 2010; Ferreira *et al.*, 2011; Braga *et al.*, 2012).

Os difratogramas das TPOs e dos respectivos nanocompósitos preparados com a mistura PP/EPDM 70:30, não compatibilizadas e compatibilizadas, e com 1 pcr das argilas organofílicas estão apresentados na Figura 5.2. De acordo com a Figura 5.2 a fica evidenciado que a incorporação deste teor das argilas ao TPO não compatibilizado (PE73), resultou no deslocamento dos picos, registrados em  $2\theta$  aproximadamente igual a  $14,2^\circ$ ;  $16,8^\circ$ ;  $18,5^\circ$ , para menores valores. A intensidade dos referidos picos apresentou pouca variação e houve o surgimento de um novo pico para a TPO preparado com a argila organofílica MH (PEMH731) em  $16^\circ$ , conforme indicado por uma seta na referida figura. Para as TPOs, compatibilizadas, contendo 1 pcr das argilas (Figura 5.2 b) não houve deslocamento dos picos; apenas uma diminuição na intensidade dos mesmos. Da mesma forma que foi observada para as TPOs 90:10 (Figura 5.1), os difratogramas registrados em  $2\theta$  variando de  $2^\circ$  a  $12^\circ$  (Figuras 5.2 a e b), mostram que a incorporação de 1 pcr das argilas às TPOs não compatibilizada e compatibilizada (PE73 e PEP73) não resultou no surgimento de picos correspondentes ao plano de reflexão (001) das argilas organofílicas. Portanto, para estas TPOs não foi possível confirmar a formação de nanocompósitos por meio da difratometria de raios X a altos ângulos. Análises complementares como a difratometria de raios X a baixos ângulos ou a microscopia eletrônica de transmissão são necessárias.



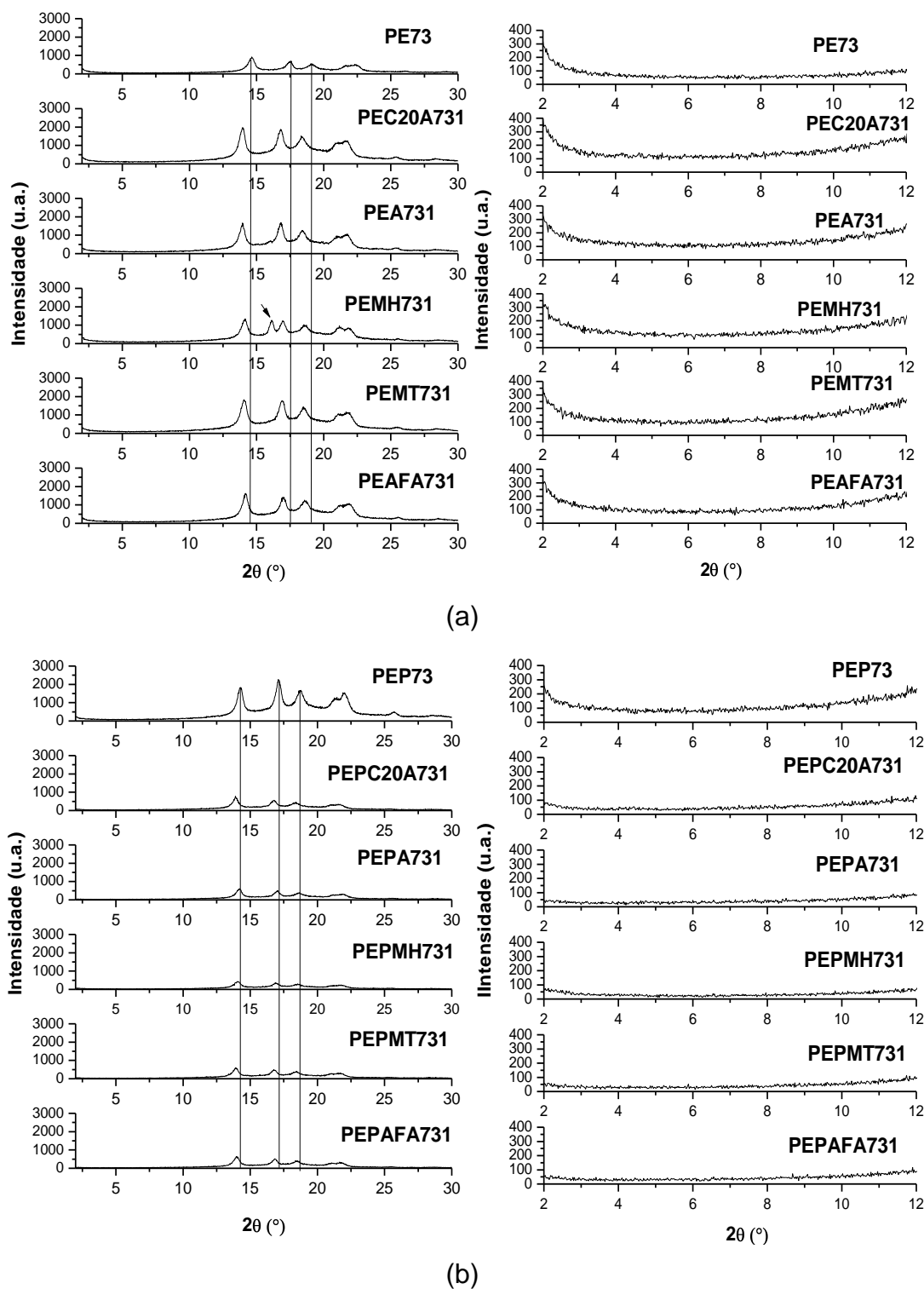


Figura 5.2 - Padrões de raios X das TPOs com razões de PP/EPDM de 70:30 e dos nanocompósitos não compatibilizados (a) e compatibilizados (b) contendo 1 pcr das argilas organofílicas.

A incorporação de 3 pcr das argilas organofílicas à TPO 90:10 (PE91) não compatibilizada, praticamente não afetou na morfologia do PP pois os picos característicos do PP monoclinico (fase  $\alpha$ ), em  $2\theta$  aproximadamente igual a  $14,2^\circ$ ;  $16,8^\circ$ ;  $18,5^\circ$ ;  $19,9^\circ$  e  $21,8^\circ$  correspondentes aos planos (110); (040); (130); (111); e (131) + (041), respectivamente (Miller, 1960), não mudaram de posição; houve apenas diminuição na intensidade dos mesmos (Figura 5.3 a). Este foi o mesmo comportamento observado quando 1 pcr das argilas foram adicionadas a esta TPO PE91 (Figura 5.1 a). Por outro lado, quando 3 pcr das argilas foi incorporado à TPO compatibilizada (PEP91), Figura 5.3 b, houve diminuição na intensidade dos picos em  $2\theta$  aproximadamente igual a  $14,15^\circ$ ;  $16,8^\circ$ ;  $18,5^\circ$  e o surgimento de um novo pico em  $16^\circ$  para praticamente todos os nanocompósitos exceto o preparado com a argila C20A, conforme indicado por uma seta na referida figura. É possível que a presença do agente compatibilizante tenha promovido uma maior mobilidade da cadeia e conseqüentemente alterações na estrutura cristalina da fase PP conforme reportado por Braga *et al.* (2012) em estudo semelhante. Observa-se também que a adição de 3 pcr das argilas à TPO compatibilizada resultou no surgimento de picos correspondentes ao plano de reflexão (001) das argilas, com valor igual ou superior a 3,6 nm, indicando que neste caso deve ter ocorrido a formação de nanocompósitos.

A Figura 5.4 mostra os difratogramas das TPOs 70:30 não compatibilizadas e compatibilizadas (PE73 e PEP73) contendo 3 pcr das argilas organofílicas. Neste caso houve também diminuição na intensidade dos picos em  $2\theta$  aproximadamente igual a  $14,2^\circ$ ;  $16,8^\circ$ ;  $18,5^\circ$  e o surgimento de um novo pico em  $16^\circ$  para as TPOs não compatibilizadas (Figura 5.4 a). Isto indica que a morfologia do PP foi alterada pela incorporação de 3 pcr das argilas. Para as TPOs compatibilizadas (Figura 5.4 b) os picos em  $2\theta$  aproximadamente iguais a  $14,2^\circ$ ;  $16,8^\circ$ ;  $18,5^\circ$  não mudaram de posição; houve apenas uma diminuição na intensidade e unicamente o nanocompósito preparado com a argila organofílica MT mostrou novo pico em  $16^\circ$ . Observa-se também que a adição de 3 pcr das argilas às TPOs não compatibilizadas e compatibilizadas com PP-g-MA resultou no surgimento de picos correspondentes ao plano de reflexão (001) das argilas, com valores iguais ou superior a 4,0 nm e 3,6 nm, respectivamente, indicando que neste caso deve ter ocorrido a formação de nanocompósitos.

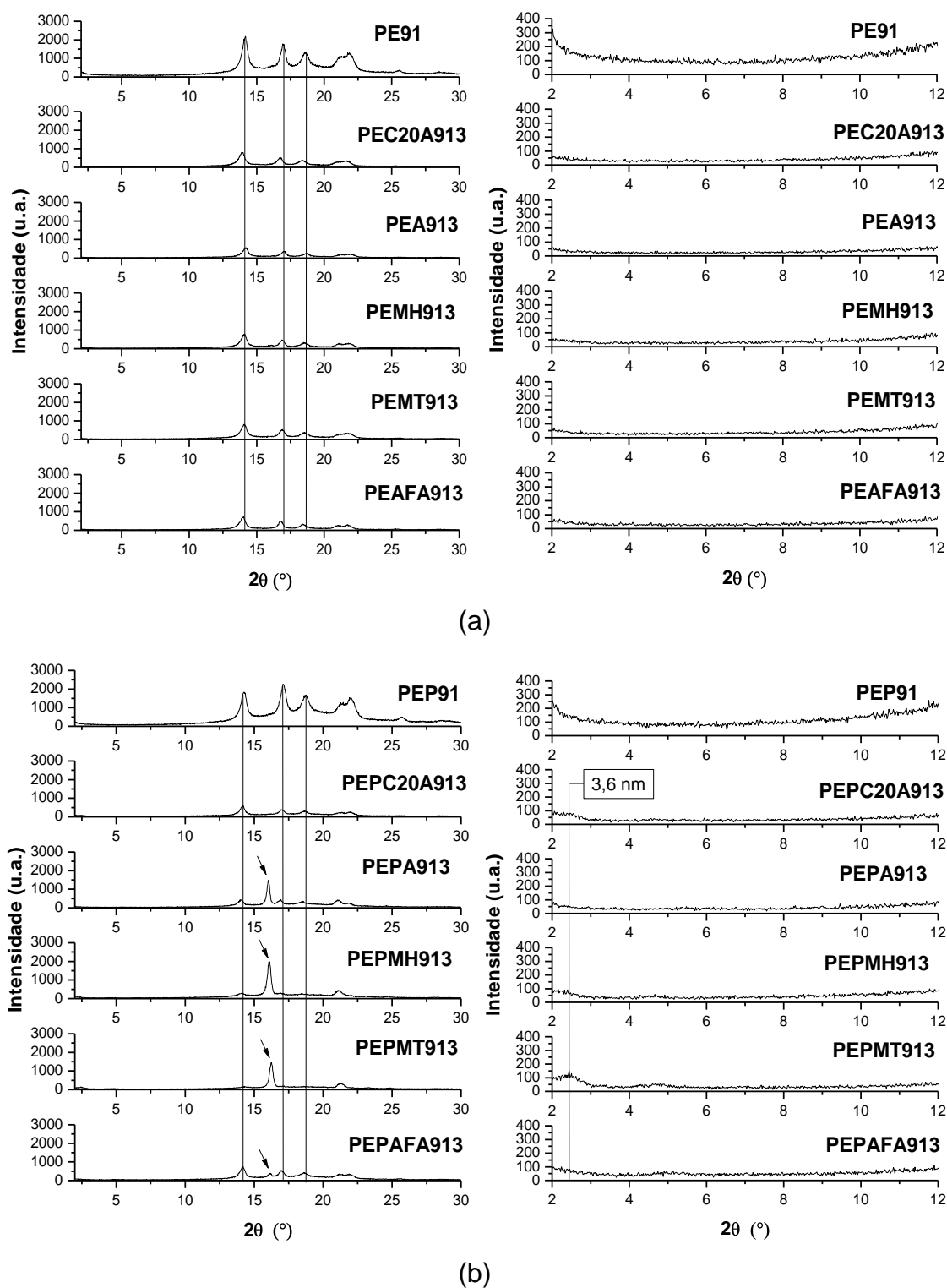
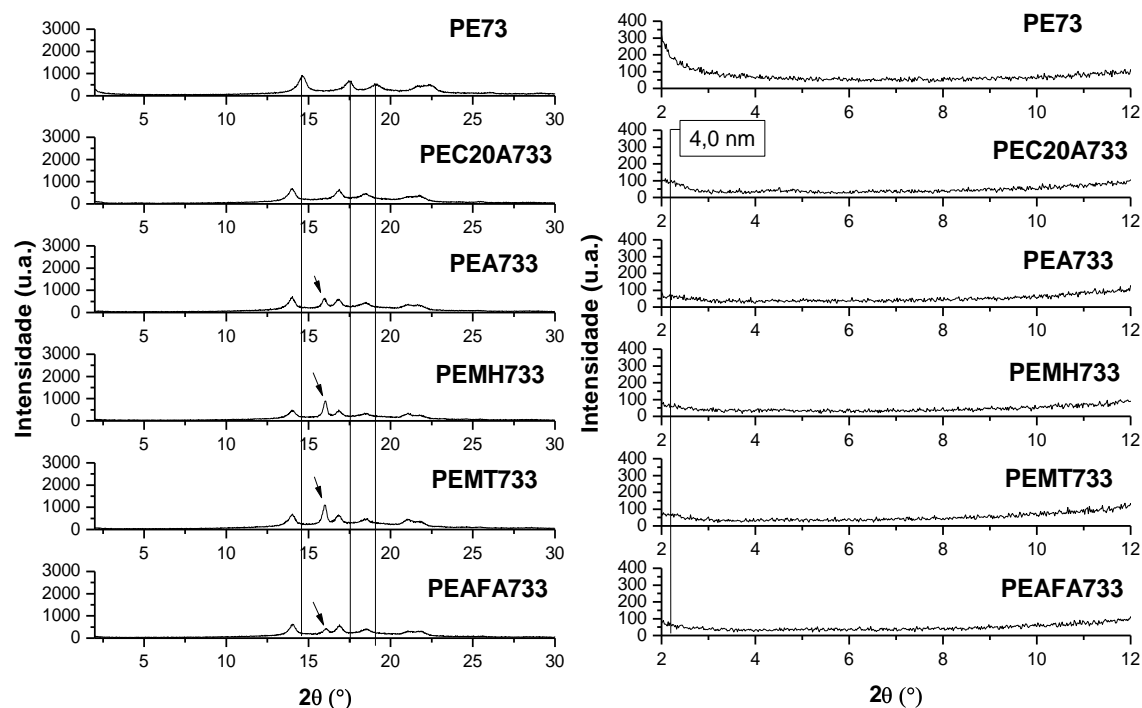
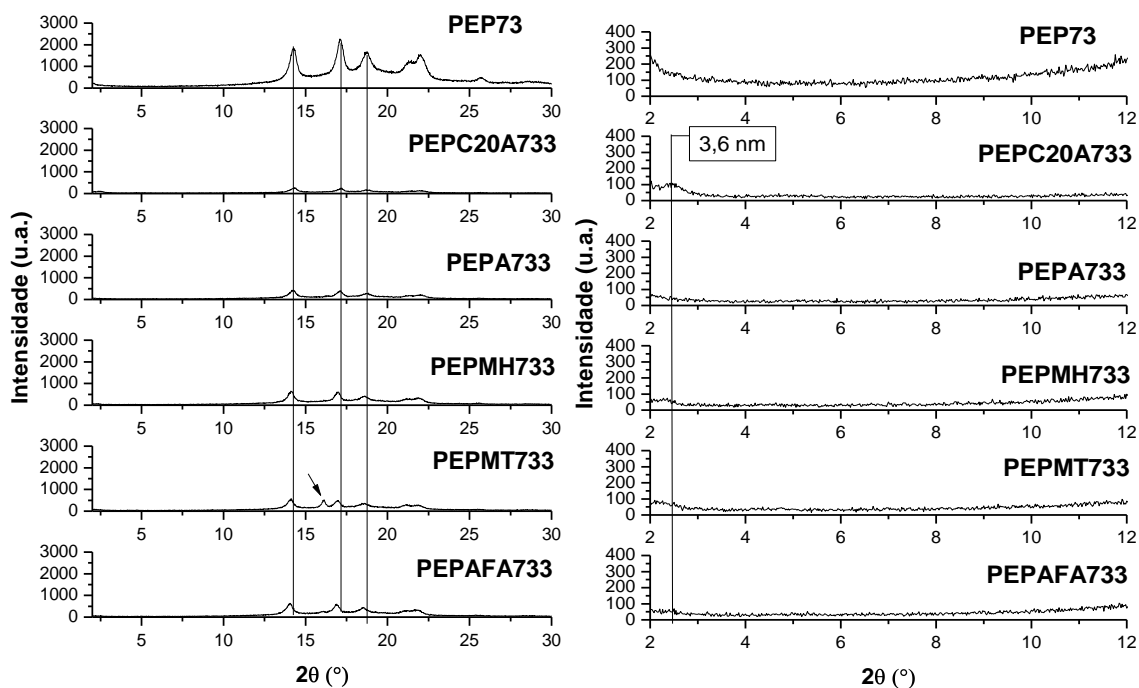


Figura 5.3 - Padrões de raios X das TPOs com razões de PP/EPDM de 90:10 e dos nanocompósitos não compatibilizados (a) e compatibilizados (b) contendo 3 pcr das argilas organofílicas.



(a)

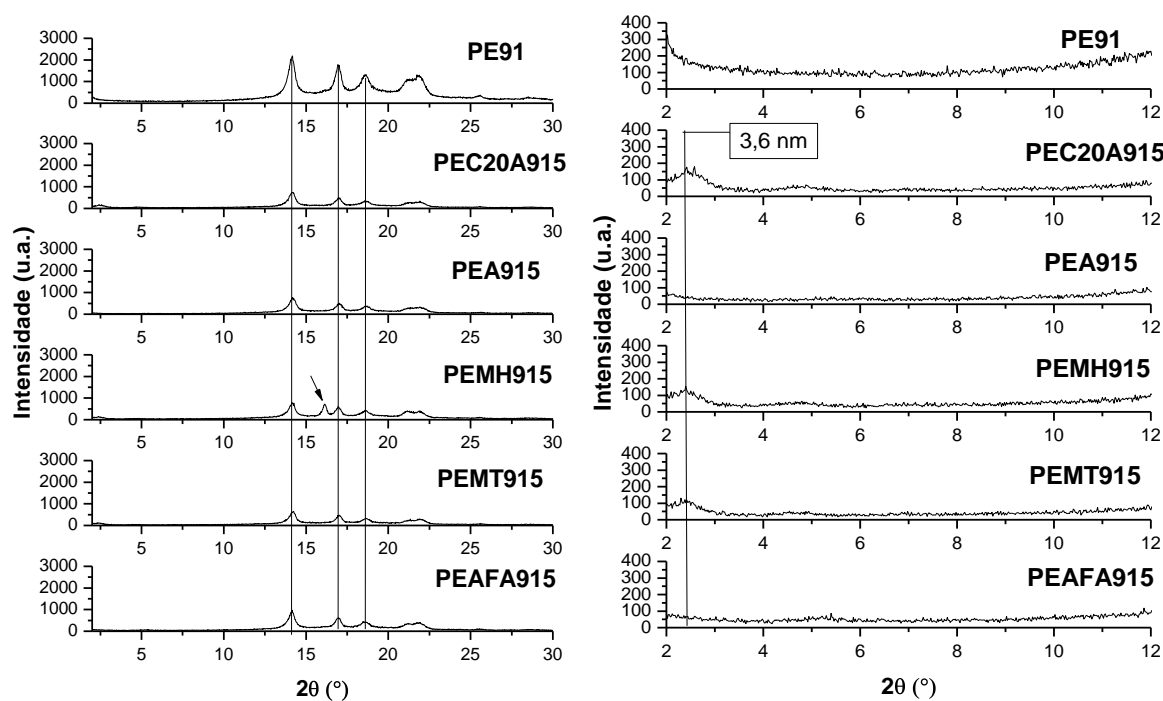


(b)

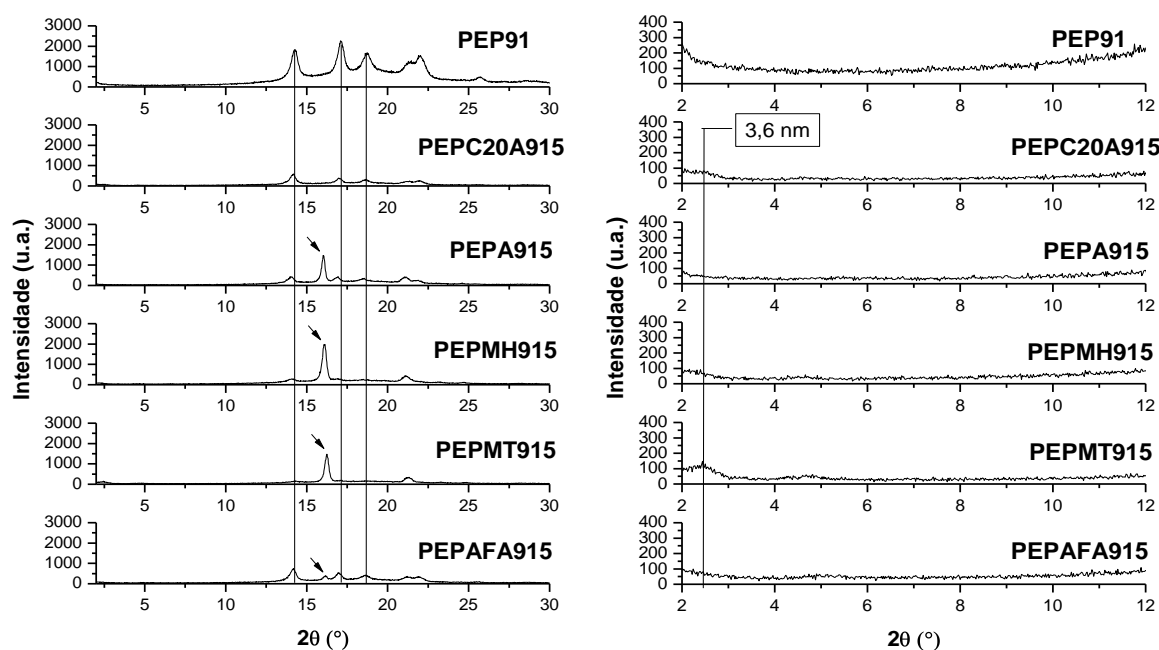
Figura 5.4 - Padrões de raios X das TPOs com razões de PP/EPDM de 70:30 e dos nanocompósitos não compatibilizados (a) e compatibilizados (b) contendo 3 pcr das argilas organofílicas.

A incorporação de 5 pcr das argilas organofílicas à TPO 90:10 (PE91) não compatibilizada, praticamente não afetou na morfologia do PP pois os picos característicos do PP monoclinico (fase  $\alpha$ ), em  $2\theta$  aproximadamente igual a  $14,2^\circ$ ;  $16,8^\circ$ ;  $18,5^\circ$ ;  $19,9^\circ$  e  $21,8^\circ$  correspondentes aos planos (110); (040); (130); (111); e (131) + (041), respectivamente (Miller, 1960), não mudaram de posição; houve apenas diminuição na intensidade dos mesmos (Figura 5.5 a). Este foi o mesmo comportamento observado quando 1 e 3 pcr das argilas organofílicas foram adicionadas a esta TPO PE91. Por outro lado, quando 5 pcr das argilas organofílicas foi incorporado à TPO compatibilizada (PEP91), Figura 5.5 b, houve diminuição na intensidade dos picos em  $2\theta$  aproximadamente igual a  $14,15^\circ$ ;  $16,8^\circ$ ;  $18,5^\circ$  e o surgimento de um novo pico em  $16^\circ$  para praticamente todos os nanocompósitos, conforme indicado por uma seta na referida figura. Observa-se também que a adição de 5 pcr das argilas à TPO compatibilizada com PP-g-MA resultou no surgimento de picos correspondentes ao plano de reflexão (001) das argilas organofílicas, com valor igual ou superior a 3,6 nm, indicando que neste caso deve ter ocorrido a formação de nanocompósitos.

A Figura 5.6 mostra os difratogramas das TPOs70:30 não compatibilizadas e compatibilizadas (PE73 e PEP73) contendo 5 pcr das argilas organofílicas. Neste caso houve também diminuição na intensidade dos picos em  $2\theta$  aproximadamente igual a  $14,2^\circ$ ;  $16,8^\circ$ ;  $18,5^\circ$  e o surgimento de um novo pico em  $16^\circ$  para as TPOs não compatibilizadas (Figura 5.6 a). Isto indica que a morfologia do PP foi alterada pelo aumento do teor de EPDM e incorporação de 5 pcr das argila. Para as TPOscompatibilizadas (Figura 5.6 b) os picos em  $2\theta$  aproximadamente iguais a  $14,2^\circ$ ;  $16,8^\circ$ ;  $18,5^\circ$  não mudaram de posição; houve apenas uma diminuição na intensidade e mostrou novo pico em  $16^\circ$ . Observa-se também que a adição de 5 pcr das argilas àsTPOs não compatibilizadas e compatibilizadas com PP-g-MA resultou no surgimento de picos correspondentes ao plano de reflexão (001) das argilas organofílicas, com valores iguais ou superior a 4,0 nm e 3,6 nm, respectivamente, indicando que neste caso deve ter ocorrido a formação de nanocompósitos.



(a)



(b)

Figura 5.5 - Padrões de raios X das TPOs com razões de PP/EPDM de 90:10 e dos nanocompósitos não compatibilizados (a) e compatibilizados (b) contendo 5 pcr das argilas organofílicas.

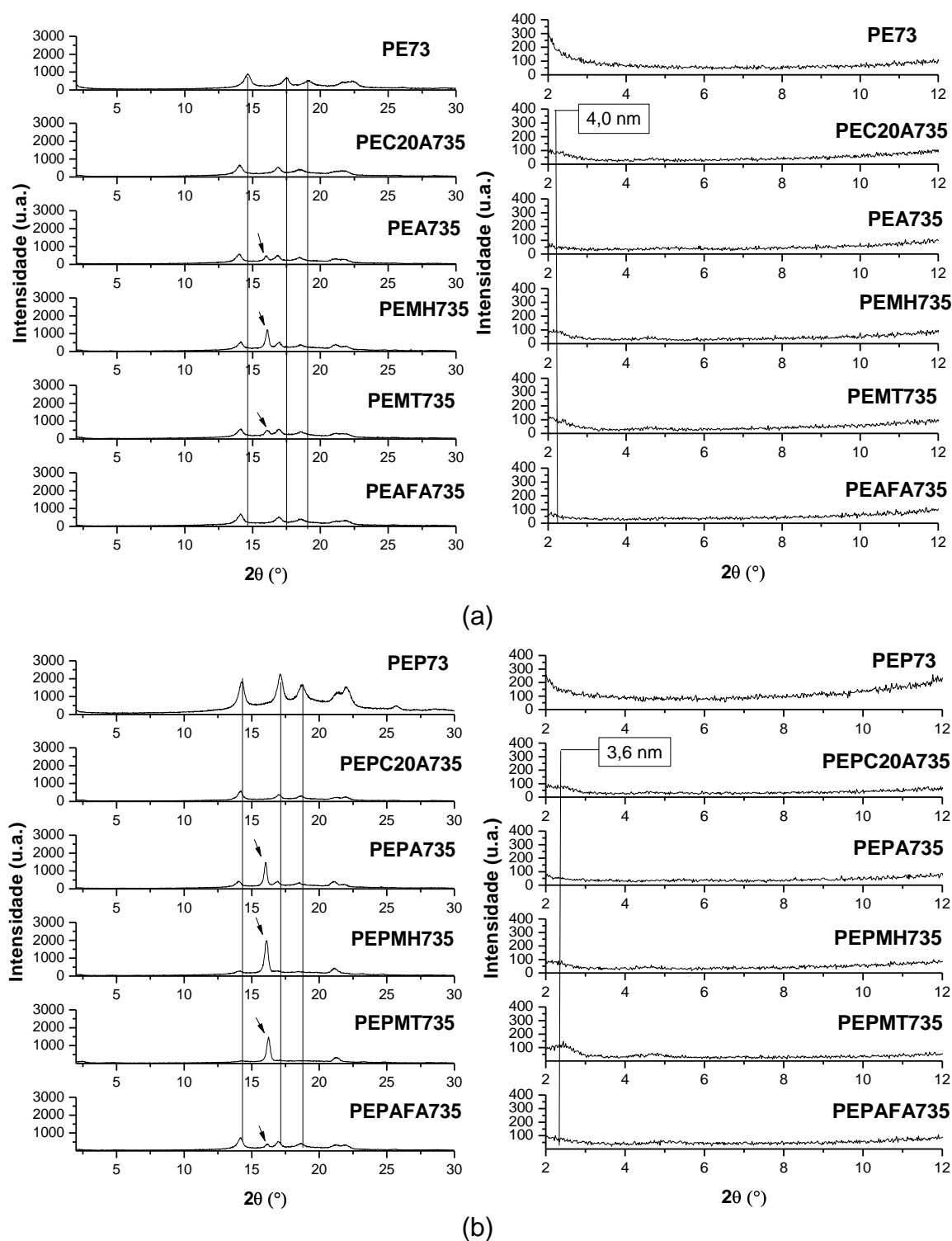


Figura 5.6 - Padrões de raios X das TPOs com razões de PP/EPDM de 70:30 e dos nanocompósitos não compatibilizados (a) e compatibilizados (b) contendo 5 pcr das argilas organofílicas.

## 5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi empregada para verificar a morfologia dos sistemas bem como a influência do agente interfacial na dispersão das argilas.

A Figura 5.7 mostra as superfícies de fratura<sup>4</sup> da TPO não compatibilizada (PE91) e compatibilizada com PP-g-MA<sup>5</sup> (PEP91) sem argila e com 1pcr das argilas A, AFA, C20A, MH e MT. As micrografias estão apresentadas com ampliações de 1000X.

Na superfície de fratura da TPO PE91 observa-se a presença de vazios na forma esférica a presença e a presença de aglomerados (regiões brancas) de tamanhos distintos e mal distribuídos ao longo da superfície que pode ser a fase elastomérica devido à fraca adesão interfacial entre o PP e o EPDM não compatibilizado (PE91) favorecendo o fácil arrancamento dos domínios de borracha da matriz PP.

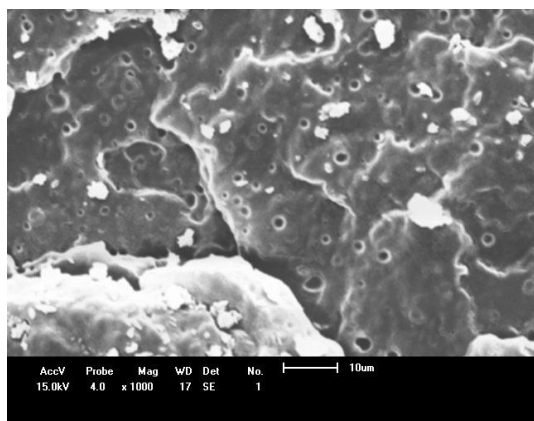
Para a TPO compatibilizada (PEP91) não se observa a presença de vazios e as regiões brancas, atribuídas à fase elastomérica são de menor tamanho e estão melhor distribuídas devido a forte adesão interfacial entre eles (PP e EPDM). Por esta razão a resistência à tração desta TPO (PEP91) foi maior do que a da TPO não compatibilizada (PE91). Braga e Furtado (2012), em estudo semelhante, verificaram que a presença do agente compatibilizante resultou em uma morfologia com superfície de fratura mais regular com redução do tamanho dos domínios da fase elastomérica devido a maior interação entre as fases polímero/elastômero.

---

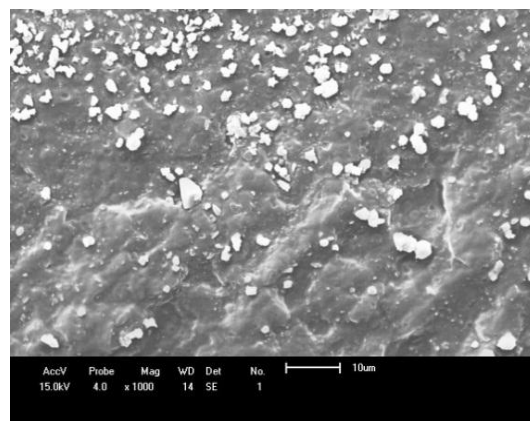
<sup>4</sup>As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido.

<sup>5</sup>O teor de compatibilizante (PP-g-MA) empregado equivale a 3 vezes a quantidade de argila.

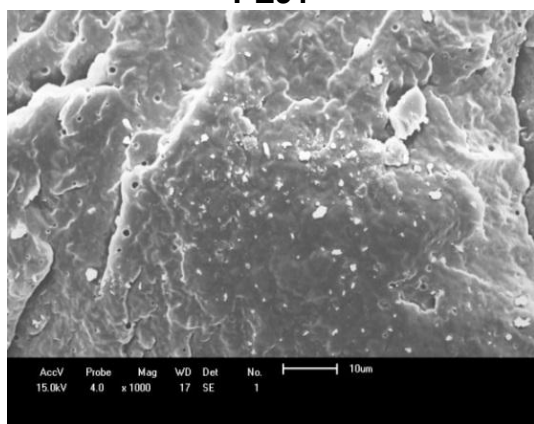




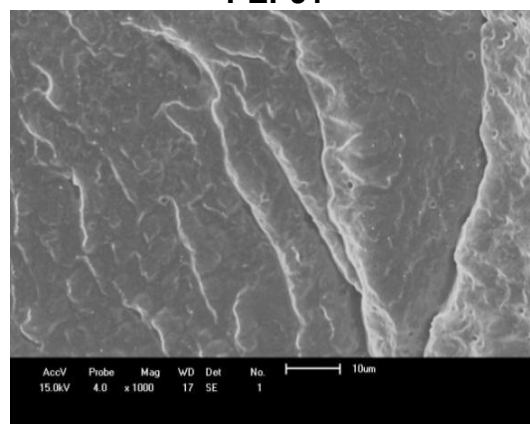
**PE91**



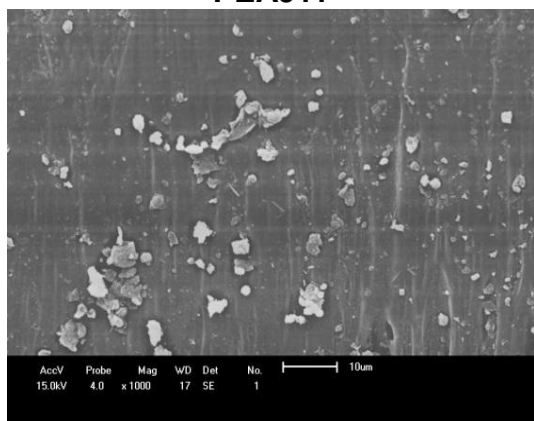
**PEP91**



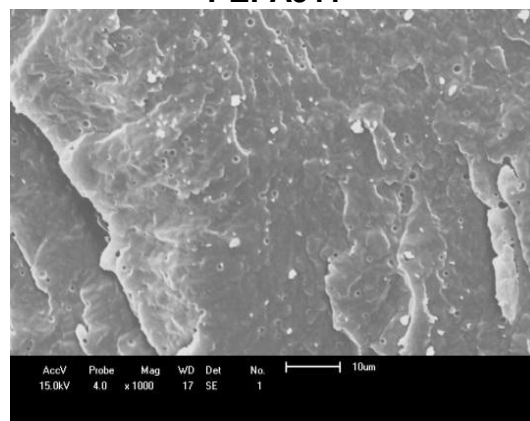
**PEA911**



**PEPA911**



**PEAF911**



**PEPAF911**

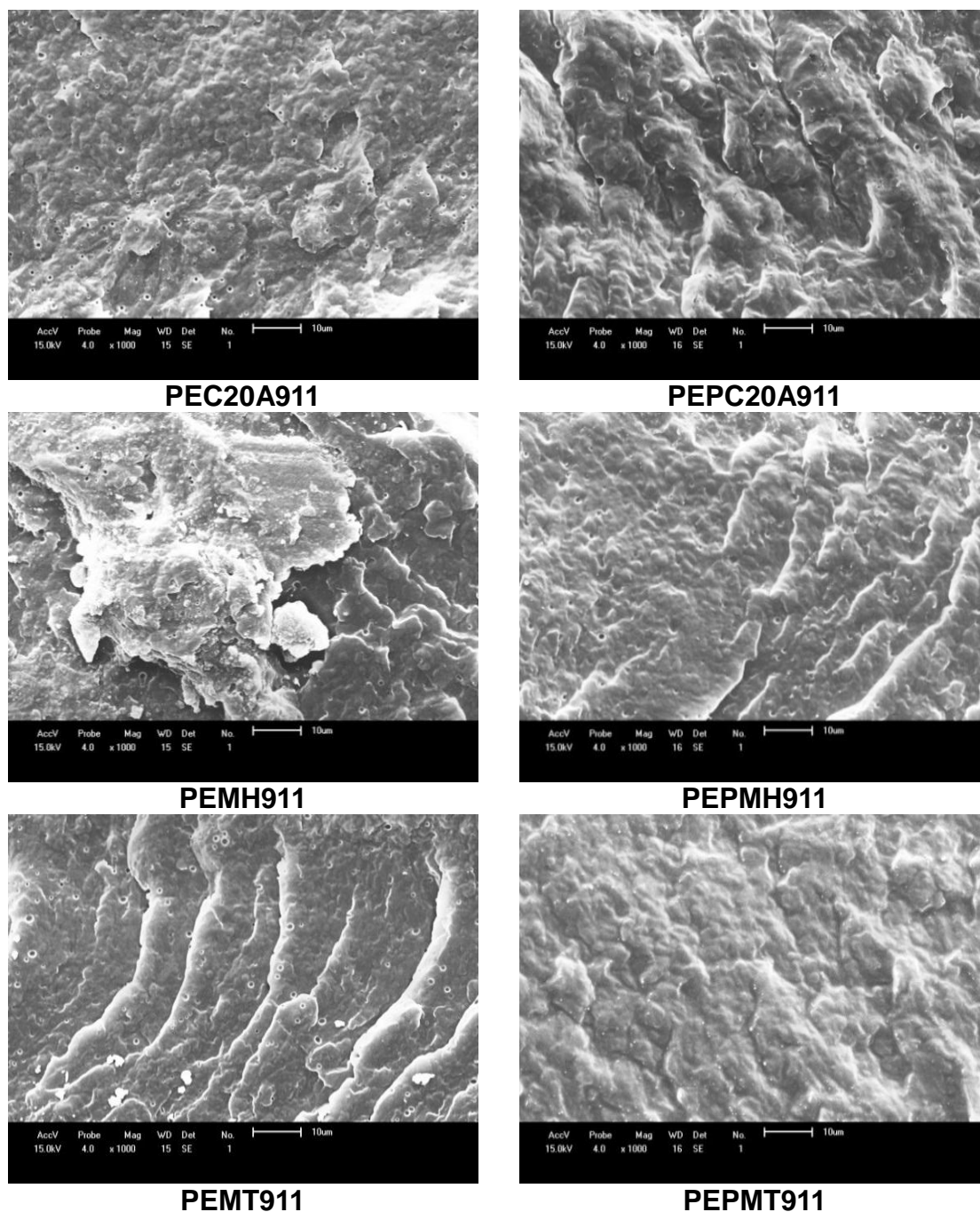


Figura 5.7– Micrografias das TPOs PE91 e PEP91 sem carga e com 1 pcr de carga.

A Figura 5.7 mostra que, quando 1pcr da argila organofílica codificada como A foi adicionado a TPO não compatibilizada ainda se observa a presença de partículas brancas (possivelmente elastômeros) com tamanhos heterogêneos e a presença de vazios em quantidade e tamanho menor do que foi observado para a TPO sem argila

(PE91). A incorporação de 1pcr da argila a TPO compatibilizada (PEPA911) resultou na redução significativa do tamanho dos aglomerados brancos, mas os vazios estão presentes nesta superfície. Por esta razão a resistência à tração da TPO PEPA911 foi baixa. Segundo Kim e colaboradores (2007) a adição conjunta da argila organofílica e do agente interfacial pode levar a redução do tamanho e mudança nos formatos irregulares dos domínios do elastômero, em função de efeitos reológicos e de barreira durante o processamento no estado fundido.

A morfologia da TPO PEFA911, não apresentou vazios, mas se observa a presença de muitos aglomerados de partículas (possivelmente da fase elastomérica) com tamanhos distintos. Isto pode ser resultado da fraca interação interfacial do PP/EPDM quando preparado na presença desta argila (AFA). Quando esta argila foi adicionada a TPO compatibilizada houve uma redução no tamanho e na quantidade dos aglomerados, mas há a presença de vazios. Portanto, a combinação compatibilizante/argila AFA não foi eficiente em aumentar a adesão interfacial da mistura PP/EPDM. Por isto a resistência à tração destas TPOs (PEFA911 e PEPAFA911) foram iguais (Tabela 5.2e Figura 5.13).

Na superfície de fratura da TPO PEC20A911 observa-se a presença de vazios de tamanhos pequenos e a ausência de aglomerados brancos. Por outro lado, não se verifica a presença de vazios e de aglomerados na TPO PEPC20A911. Neste caso é possível que a combinação compatibilizante/carga tenha sido eficiente em aumentar a adesão interfacial das fases PP/EPDM. Isto foi confirmado pelos valores de propriedades mecânicas, onde observou-se que a TPO PEPC20A911 apresenta resistência a tração do que a TPO PEC20A911 (Tabela 5.2 e Figura 5.13).

Na superfície de fratura da TPO PEMH911 observa-se a presença de vazios de pequenos tamanhos de aglomerados de tamanhos heterogêneos, observa-se também a presença de vazios de pequenos tamanhos na TPO PEPMH911 sugerindo interfaces PP/EPDM semelhantes para as duas TPOs, corroborando com os dados de propriedades mecânicos onde se observa o mesmo valor de resistência a tração para as TPOs PEMH911 e PEPMH911 (Tabela 5.2 e Figura 5.13).

A TPO PEMT911 também apresenta vazios e aglomerados em sua superfície de fratura. O tamanho dos vazios pareceu comparáveis aos apresentados nas superfícies de fratura das TPOs preparadas com as argilas MH e C20A. Ao contrário das demais TPOs, a TPO PEPMT911 não apresentou vazios em sua superfície de fratura e nem agregados elastoméricos, isto indica que a combinação compatibilizante/argila foi eficiente em aumentar a interação das fases PP/EPDM para este caso. Conforme (Tabela 5.2 e Figura 5.13) esta TPO (PEPMT911) apresentou maior resistência à tração do que a TPO PEMT911.

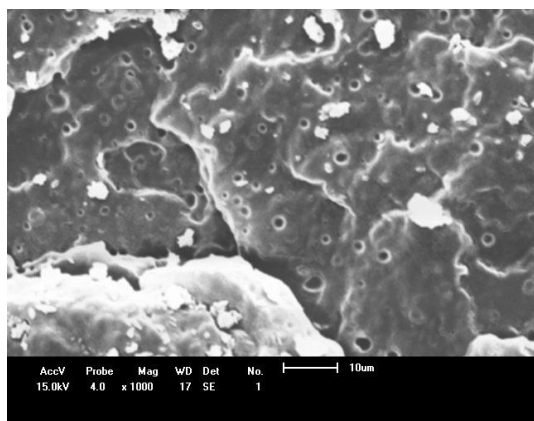
A Figura 5.8 mostra as superfícies de fratura da TPO não compatibilizada (PE91) e compatibilizada com PP-g-MA (PEP91) sem argila e com 3pcr das argilas A, AFA, MH e MT.

Quando 3 pcr da argila A foi incorporado a TPO PE91 (PEA913) observa-se a presença de vazios com pequenos tamanhos e de poucos aglomerados atribuídos à fase EPDM (aglomerados brancos). Quando esta argila foi incorporada a TPO compatibilizada (PEPA913) não há vazios e nem aglomerados, indicando a formação de uma interface forte PP/EPDM devido à combinação de compatibilizante/ argila. Entretanto a resistência à tração da TPO compatibilizada (TPO PEA913) foi superior ao da compatibilizada (TPO PEA913).

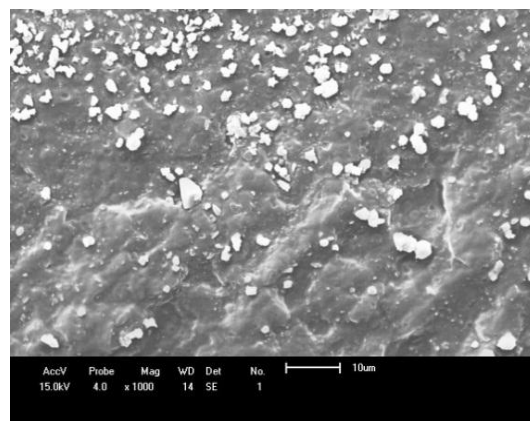
Na TPO PEAFA913, TPO preparada com 3pcr da argila AFA, praticamente não se observa vazios e aglomerados da fase EPDM (partículas brancas). Na TPO compatibilizada (PEPAFA913) não se observa aglomerados de partículas da fase EPDM, mas se observa a presença de vazios, o que justifica a menor resistência à tração para a TPO compatibilizada.

A TPO PEC20A913 apresentou uma superfície de fratura isenta de vazios e com poucos aglomerados de tamanhos pequenos, por outro lado a TPO PEPC20A913 não apresenta aglomerados de partículas, mas apresenta vazios com tamanhos pequenos. Neste caso é possível que a interação PP/EPDM tenha sido fraca, corroborando com dados de propriedades mecânicas (Tabela 5.4 e Figura 5.14) onde observa-se que a resistência a tração da TPO compatibilizada (PEPC20A913) foi inferior a da TPO não compatibilizada (PEC20A913).

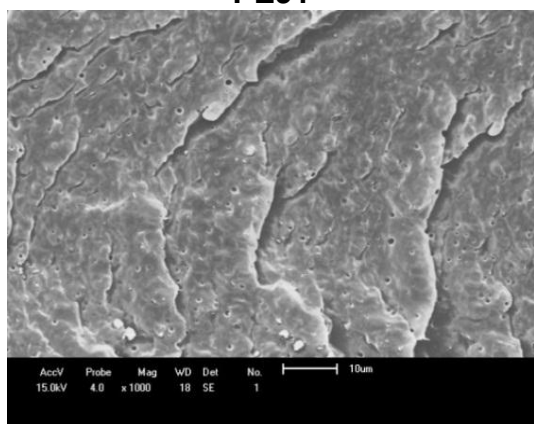




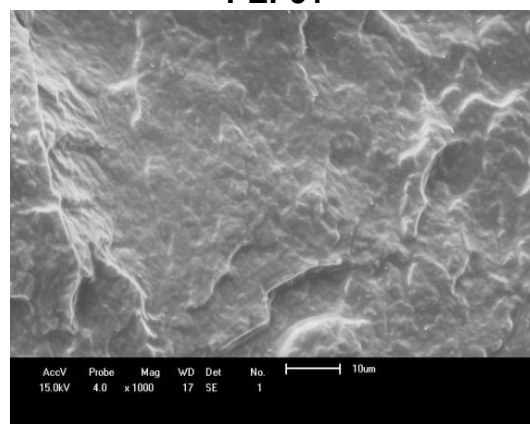
**PE91**



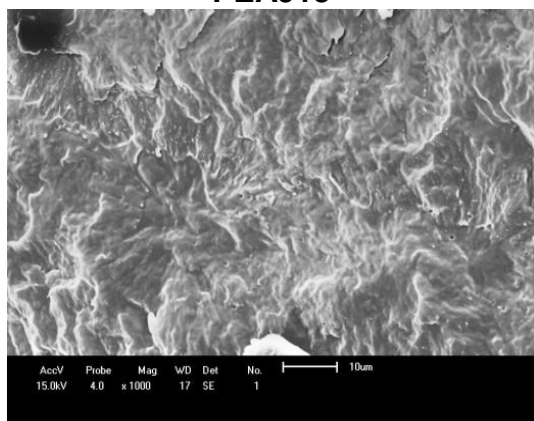
**PEP91**



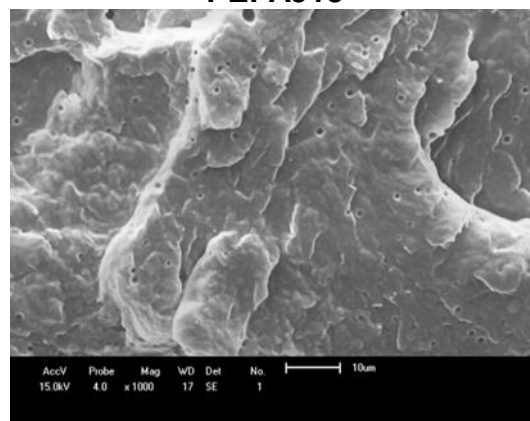
**PEA913**



**PEPA913**



**PEAF913**



**PEPAFA913**

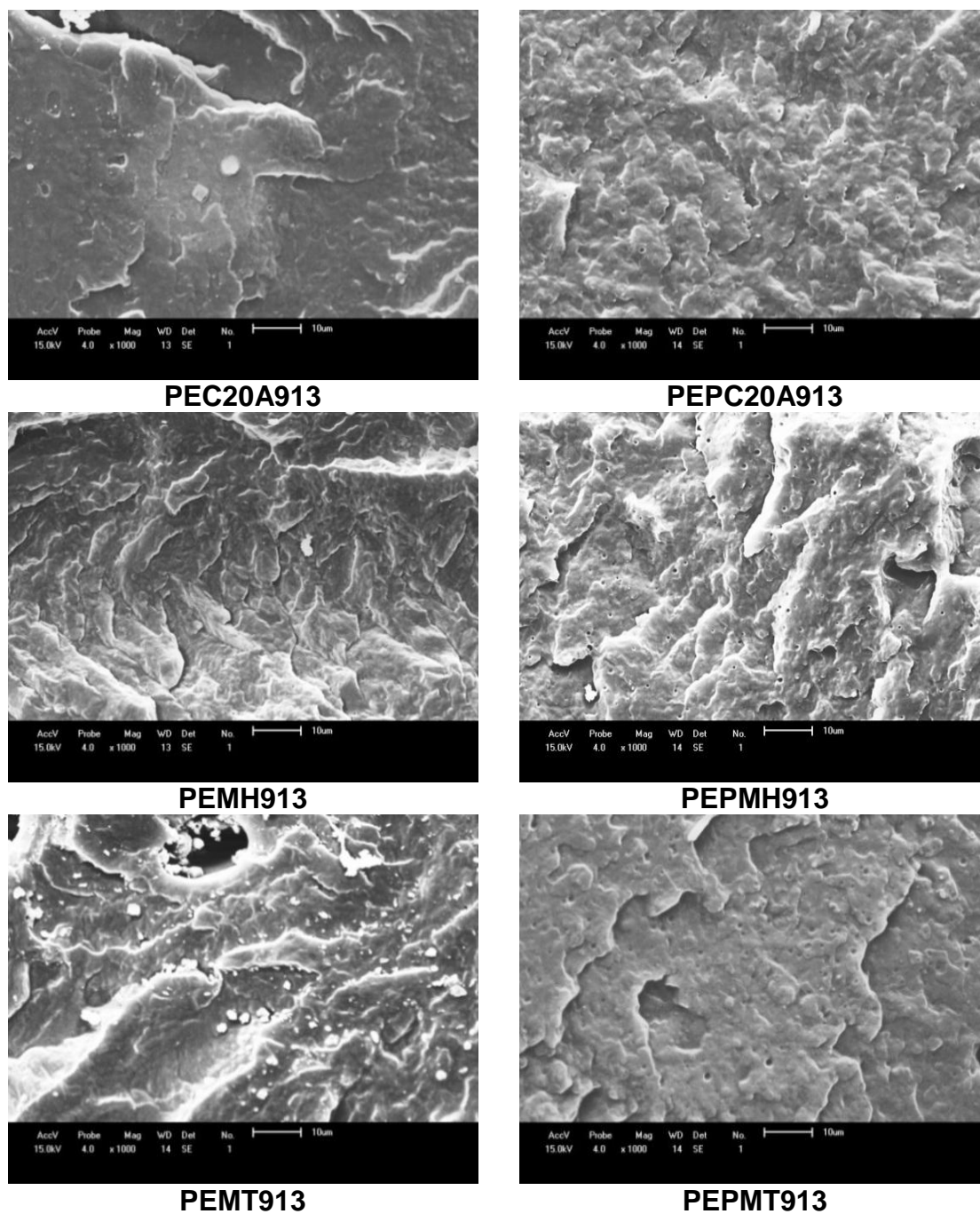


Figura 5.8 - Micrografias das TPOs PE91 e PEP91 sem carga e com 3 pcr de carga.

A TPO PEMH913 apresenta uma superfície de fratura sem vazios e sem aglomerados de partículas. Já a TPO PEPMH913 não apresenta aglomerados, mas apresenta vazios de pequenos tamanhos e por esta razão a resistência a tração da TPO não compatibilizada (PEMH913) foi maior do que a compatibilizada (PEPMH913).

A TPO PEMT913 mostra uma superfície isenta de vazios, mas com muitos aglomerados da possível fase EPDM. Para a TPO compatibilizada PEPMT913 praticamente não se observa a presença de vazios. Corroborando também com os dados de propriedades mecânicas.

De forma geral a combinação compatibilizante/argila não foi efetiva em promover um aumento da adesão interfacial PP/EPDM, pois praticamente todas as TPOs com exceção da PEPA913 apresentaram vazios em sua superfície de fratura.

A ausência de vazios nas amostras das TPOs PE91 com 3pcr de argila é uma indicação da forte adesão interfacial PP/EPDM. Por isso que a resistência a tração das TPOs que não apresentaram vazios em sua superfície de fratura foi superior a da mesma TPO sem carga. Para as TPOs compatibilizadas que apresentaram vazios na superfície de fratura a resistência a tração foi inferior ou igual a da TPO sem carga.

Com base nestes resultados fica evidenciado que as argilas organofílicas AFA, C20A, MH e MT quando incorporadas a TPO PE91 em teor de 3pcr atuaram como agente compatibilizante da mistura PP/EPDM. A incorporação destas argilas no teor de 1pcr não foi suficiente para promover a compatibilização da mistura PP/EPDM.

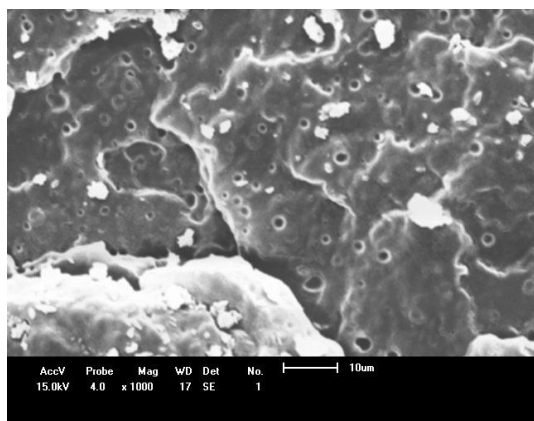
A Figura 5.9 mostra as superfícies de fratura da TPO não compatibilizada (PE91) e compatibilizada com PP-g-MA (PEP91) sem argila e com 5 pcr das argilas A, AFA, MH e MT.

As TPOs não compatibilizada (PEC20A915) e compatibilizada (PEPC20A915), mostraram superfícies de fratura isentas de aglomerados e com vazios de pequenos tamanhos e em pequenas quantidades.

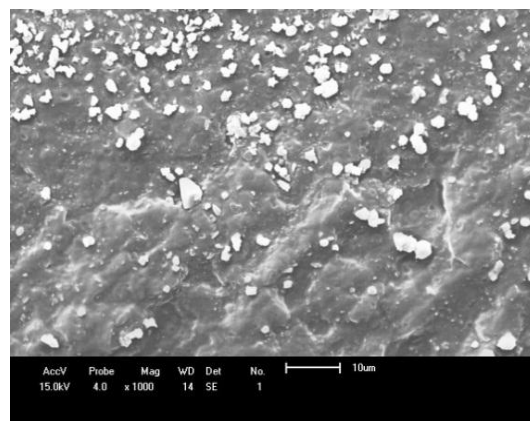
Nas micrografias dos TPOs PEMH915 e PEPMH915 também se verifica vazios. Na TPO compatibilizada (PEPMH915) além dos vazios se verifica também a presença de aglomerados, atribuídos à fase EPDM, com tamanhos grandes e mal distribuídos ao longo da matriz.

Na TPO PEMT915 se verifica a presença de muitos aglomerados de tamanhos heterogêneos e bem distribuídos ao longo da matriz. A TPO compatibilizada (PEPMT915) mostra a presença de vazios, mas a ausência de aglomerados na superfície de fratura analisada.

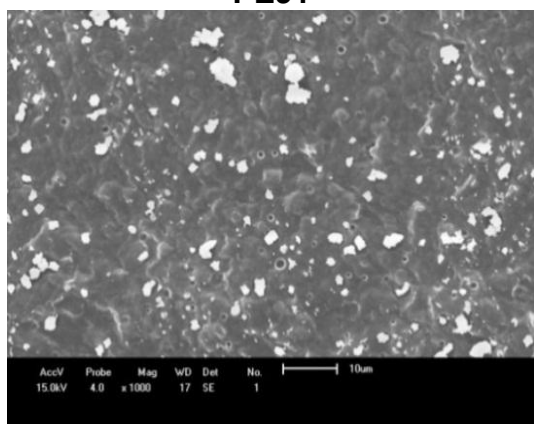




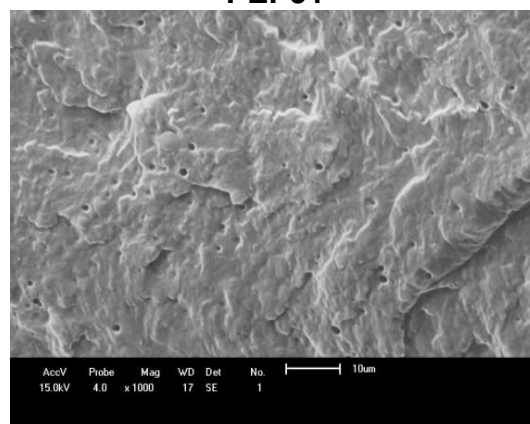
**PE91**



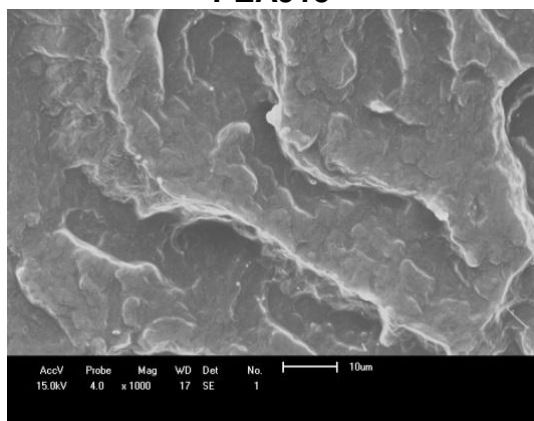
**PEP91**



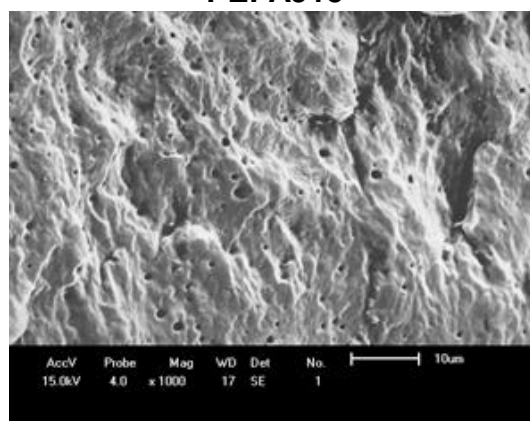
**PEA915**



**PEPA915**



**PEAF915**



**PEPAFA915**



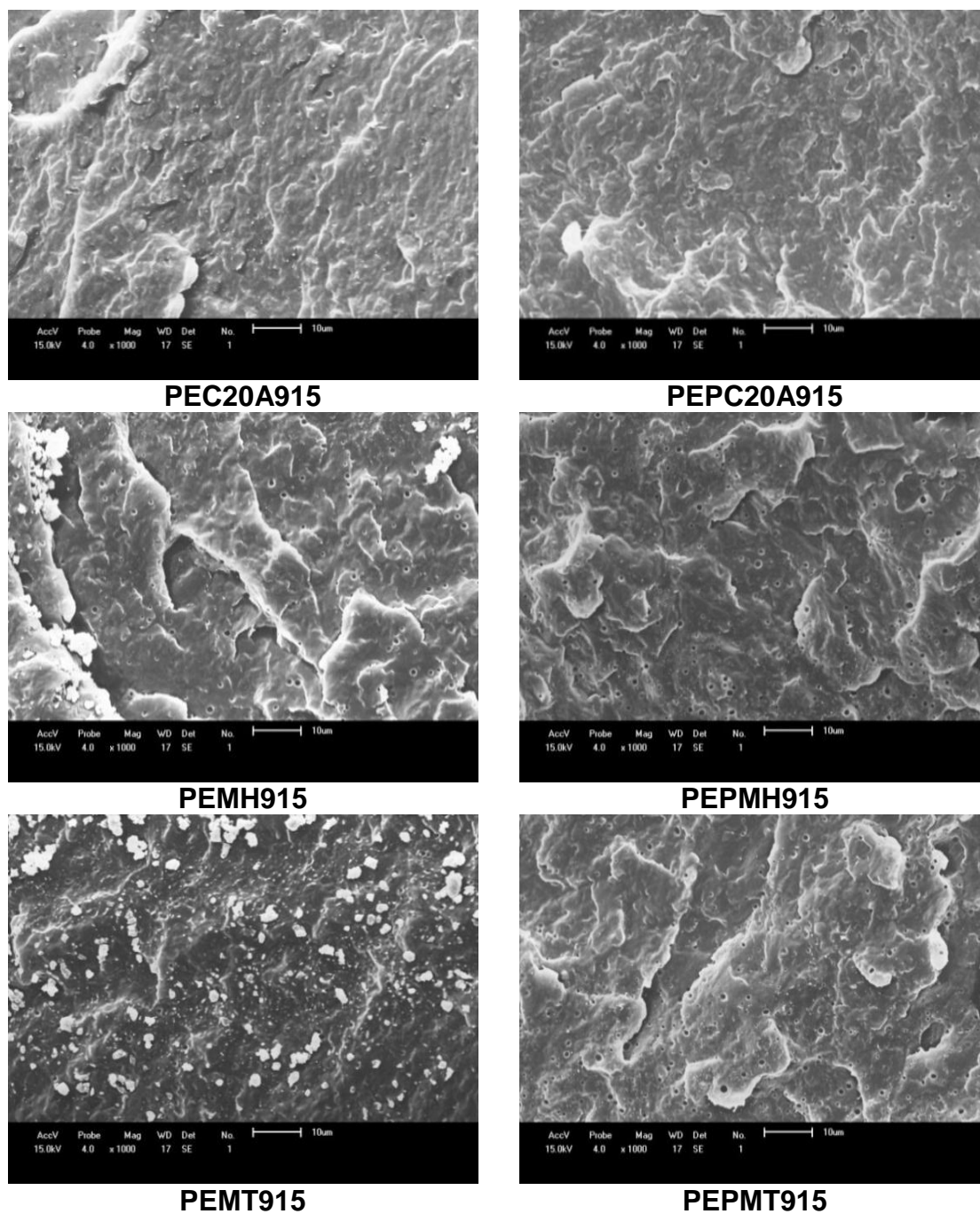
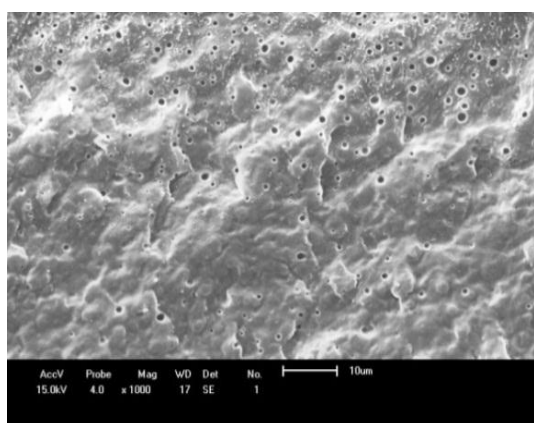
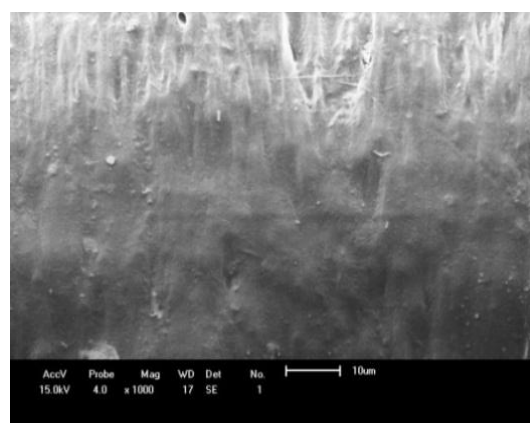
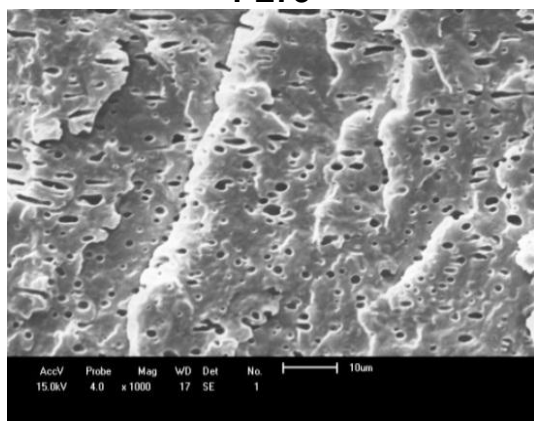
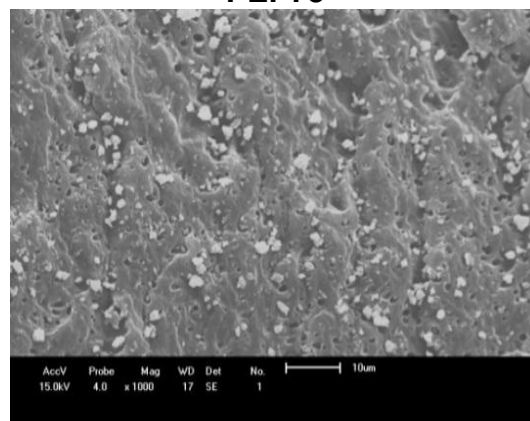
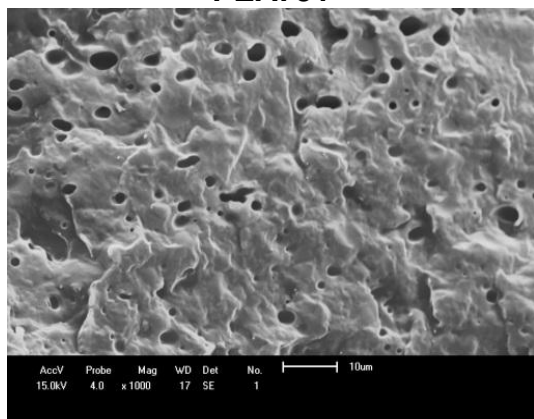
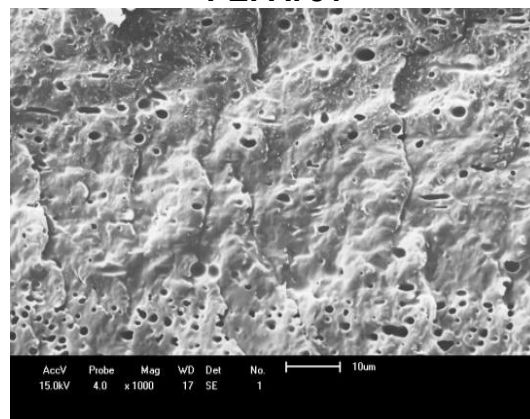


Figura 5.9 - Micrografias das TPOs PE91 e PEP91 sem carga e com 5 pcr de carga.

De acordo com a Figuras 5.10, 5.11 e 5.12 as TPOs preparadas com razão de PP/EPDM 70:30 (PE73), independente da presença de compatibilizante, do tipo e do teor de argila, apresentaram morfologias semelhantes- superfícies de fratura com muitos vazios (estrutura porosa e na grande maioria isentas de aglomerados brancos

característicos da fase EPDM). A presença dessas estruturas porosas indicam que partículas de EPDM foram arrancadas da matriz do PP devido a fraca interação entre as fases. Estes resultados estão de acordo com as propriedades mecânicas, onde se verificou a diminuição da resistência a tração para todas as TPOs, não compatibilizadas e compatibilizadas, contendo 1 e 3 pcr das argilas (Tabelas 5.6 e 5.8; e Figura 5.15 e 5.16).

**PE73****PEP73****PEA731****PEPA731****PEFA731****PEPAFA731**



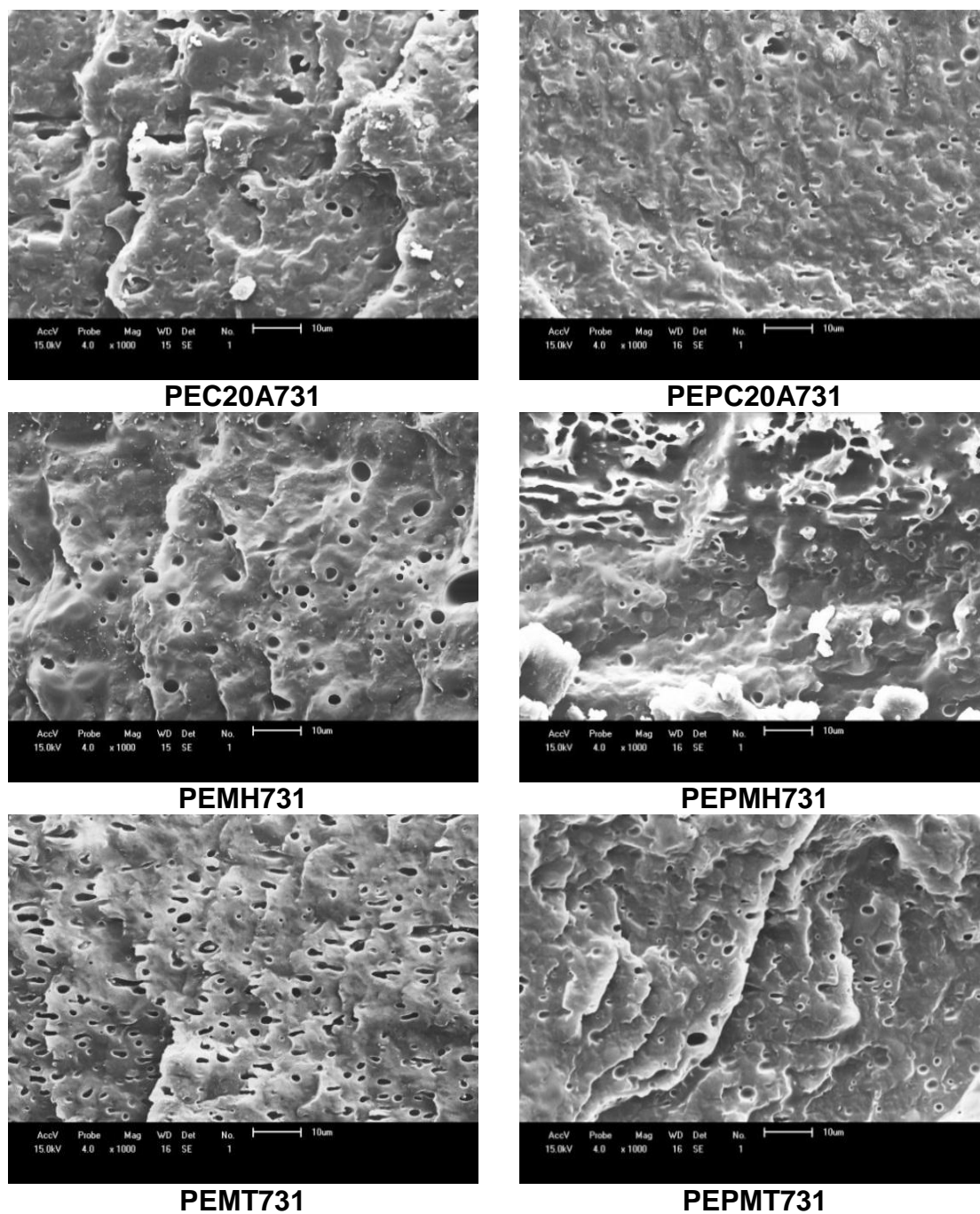
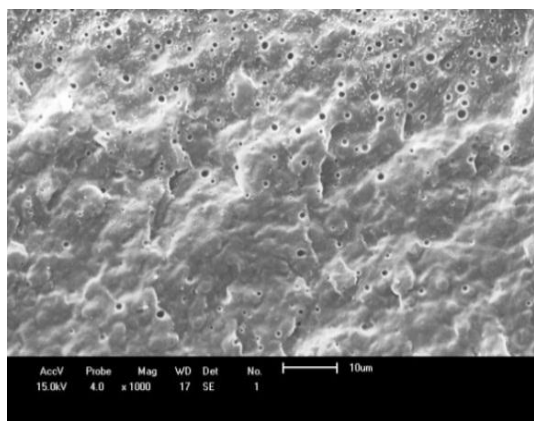
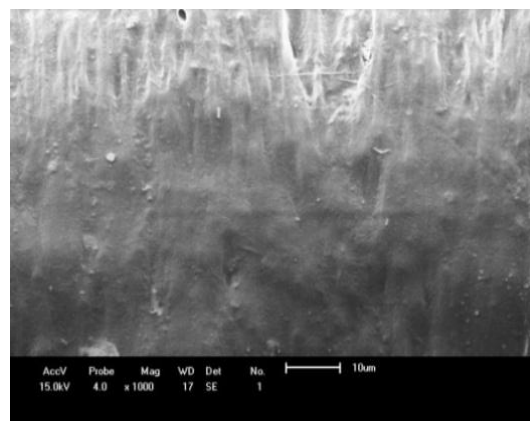


Figura 5.10 - Micrografias das TPOs PE73 e PEP73 sem carga e com 1 pcr de carga.

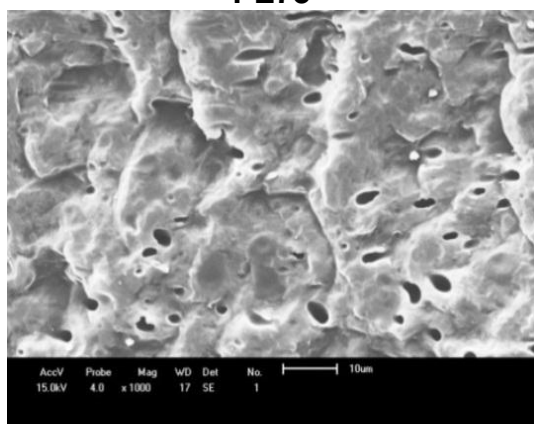
Com base nestes resultados fica evidenciado que não foi possível compatibilizar a TPO PE73 com o compatibilizante orgânico PP-g-MA e nem com as argilas organofílicas, independente do tipo e do teor.



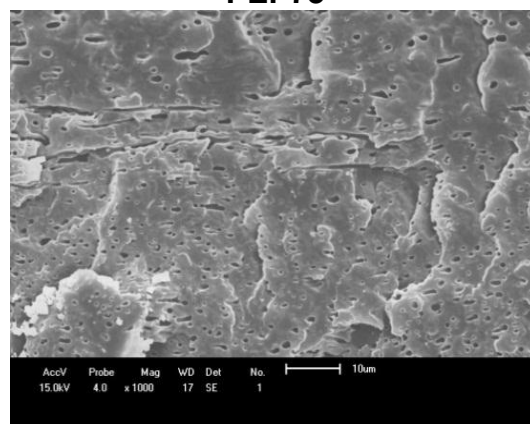
**PE73**



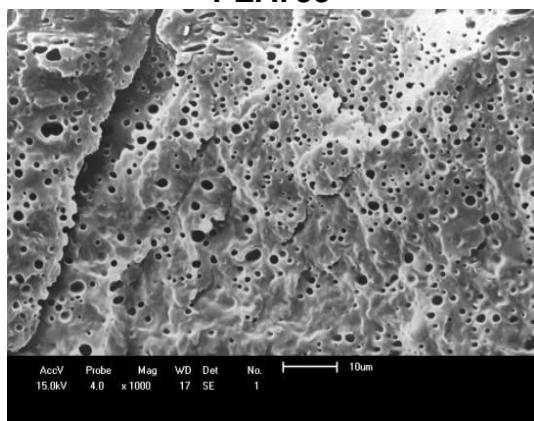
**PEP73**



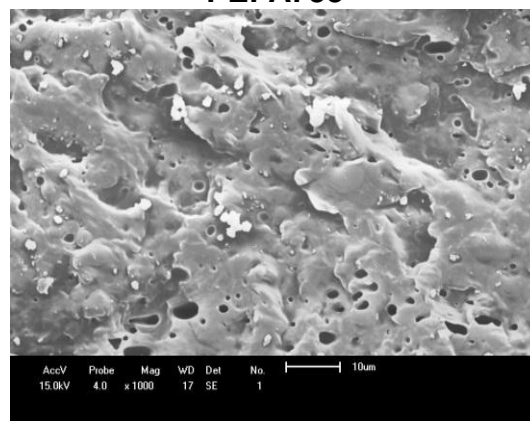
**PEA733**



**PEPA733**



**PEAF733**



**PEPAFA733**



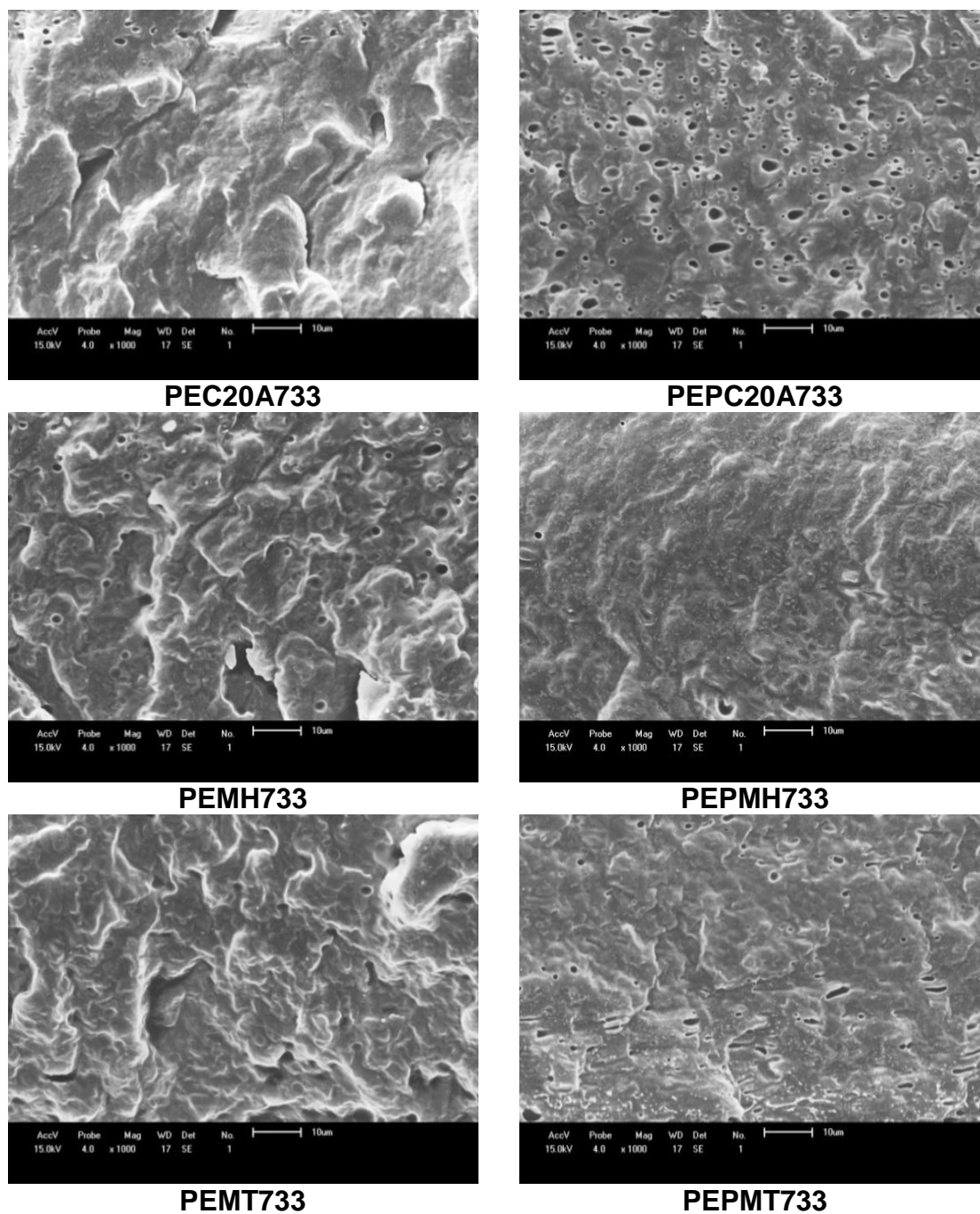
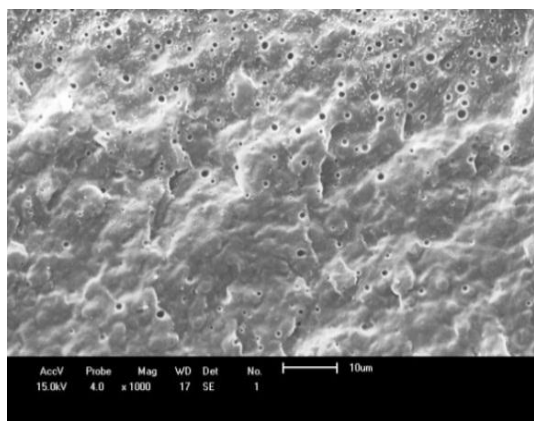
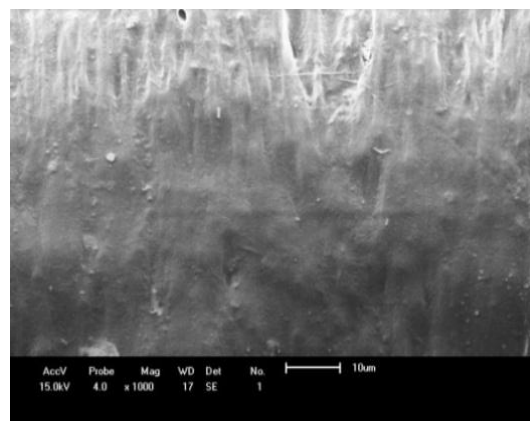


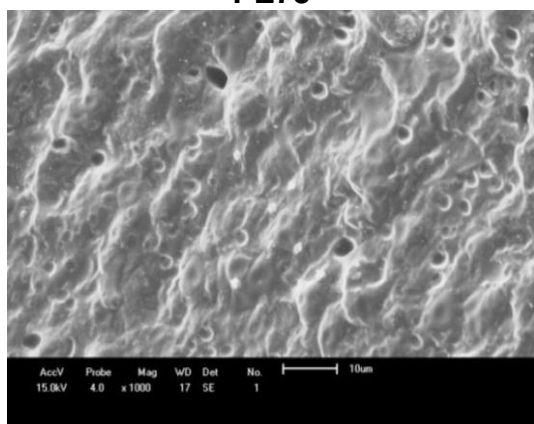
Figura 5.11 - Micrografias das TPOs PE73 e PEP73 sem carga e com 3 pcr de carga.



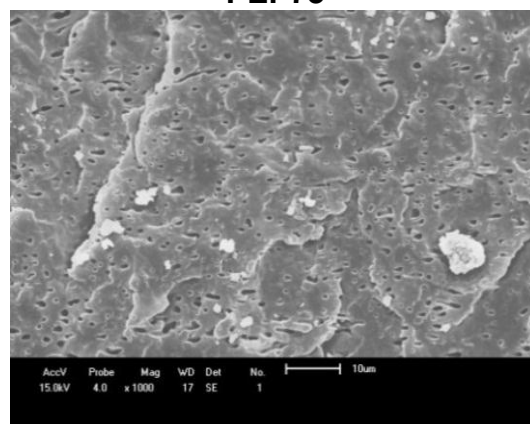
**PE73**



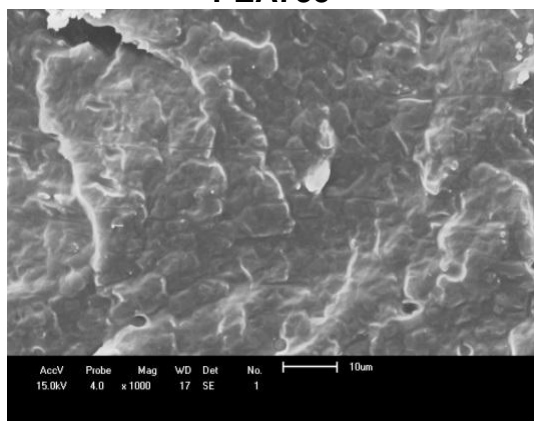
**PEP73**



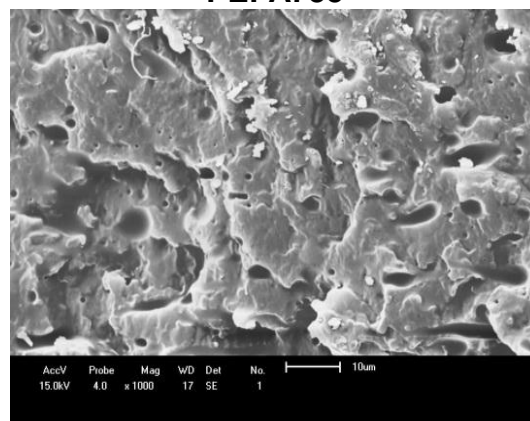
**PEA735**



**PEPA735**



**PEAF735**



**PEPAFA735**

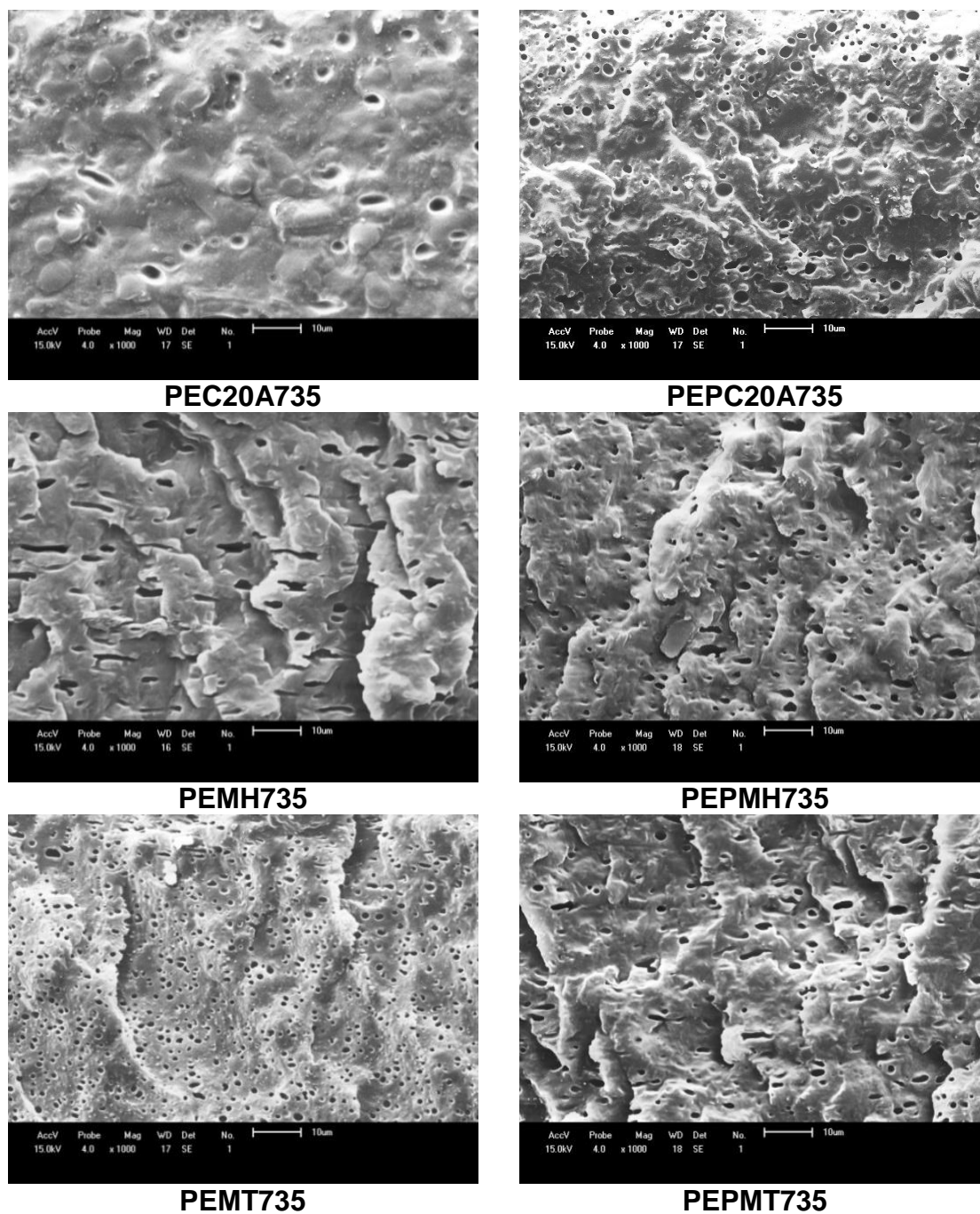


Figura 5.12 - Micrografias das TPOs PE73 e PEP73 sem carga e com 5 pcr de carga.



### 5.3 Propriedades Mecânicas

Para interpretar os resultados nas tabelas da síntese da análise de variância, observa-se que a ausência de letras comparativas implica em interação significativa e, neste caso, será explicitado por uma tabela de desdobramento.

Conforme descrito anteriormente os resultados obtidos durante o experimento foram tabulados submetidos à análise de variância utilizando-se o teste “F” a 5 % de probabilidade. Para os casos em que o teste de F foi significativo, foi realizado o teste de comparação de médias pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). Para as interações que apresentaram valor de F significativo procedeu-se o desdobramento.

As Tabelas 5.1 e 5.2 mostram os dados de resistência à tração das TPOs não compatibilizada (PE91) e compatibilizadas com PP-g-MA (PEP91) preparadas sem argila e com 1 pcr das argilas A, AFA, C20A, MH e MT.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 5.2 e Figura 5.13 fica evidenciado que a incorporação de 1 pcr das argilas A, AFA, MH e MT à TPO não compatibilizada (PE 91) não modificou a resistência à tração da mesma. Contudo, quando a argila C20A foi incorporada a esta TPO houve uma redução da referida propriedade.

A incorporação de 1 pcr das argilas AFA e MT à TPO compatibilizada (PEP91) não modificou a resistência à tração da mesma. Por outro lado, quando 1 pcr das argilas A, C20A e MH foi incorporado a referida TPO a resistência à tração foi reduzida (Tabela 5.2 e Figura 5.13).

Observa-se também, a partir da Tabela 5.2 e Figura 5.13, que a TPO91 compatibilizada (PEP91) apresentou maior resistência à tração do que a não compatibilizada (PE91). O mesmo comportamento foi observado para a TPO PEP91 contendo 1 pcr das argilas C20A e MT, ou seja, a resistência à tração da TPO PEP91 contendo 1pcr destas argilas foi maior do que para a TPO PE91 contendo o mesmo teor destas argilas. Para as TPOs preparadas com 1 pcr das argilas AFA e MH não houve diferença nos valores de resistência à tração, eles foram iguais para as TPOs não compatibilizada (PE91) e compatibilizada (PEP91). Contudo para as TPOs preparadas com 1 pcr da argila A, o maior valor de resistência à tração foi apresentado pela TPO compatibilizada (PEP91).



De forma geral, a incorporação de 1 pcr das argilas às TPOs PE91 e PEP91 resultou na diminuição ou na não alteração da resistência à tração. E a combinação do compatibilizante orgânico PP-g-MA/argila só foi eficiente no aumento da resistência à tração para o caso onde as argilas C20A e MT foram usadas.

Tabela 5.1 - Síntese da análise da variância e teste de médias para a variável resistência à tração (RT) das TPOs PE91 e PEP91 sem carga e com 1 pcr de carga.

Fatores	RT (MPa)
Matriz	
PE91	18,83
PEP91	21,16
Carga (1 pcr)	
SEM	21,96
A	21,31
AFA	20,47
C20A	16,53
MH	19,41
MT	20,28
Teste F	
Matriz	26,61**
Carga	11,95**
Matriz x Carga	7,28**
Média	19,20
CV (%)	7,82

Em cada coluna, para cada fator, médias seguidas de mesma letra maiúscula não diferem entre si pelo Teste de Tukey, a 5% de probabilidade. \*\*: significativo ( $P < 0,01$ ); \*: significativo ( $P < 0,05$ ); N.S.: não significativo; C.V.: coeficiente de variação.

Tabela 5.2 - Desdobramento da interação entre os fatores matriz e carga para a variável resistência à tração (RT) das TPOs PE91 e PEP91 sem carga e com 1 pcr de carga.

Carga (1 pcr)	Matriz	
	PE91	PEP91
SEM	20,05ABb	23,87Aa
A	22,70Aa	19,93Bb
AFA	19,96ABa	20,98ABa
C20A	13,82Cb	19,24Ba
MH	18,44Ba	20,38Ba
MT	18,00Bb	22,55ABa

Em cada coluna, média seguida de mesma letra maiúscula, e em cada linha média seguida de mesma letra minúscula não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

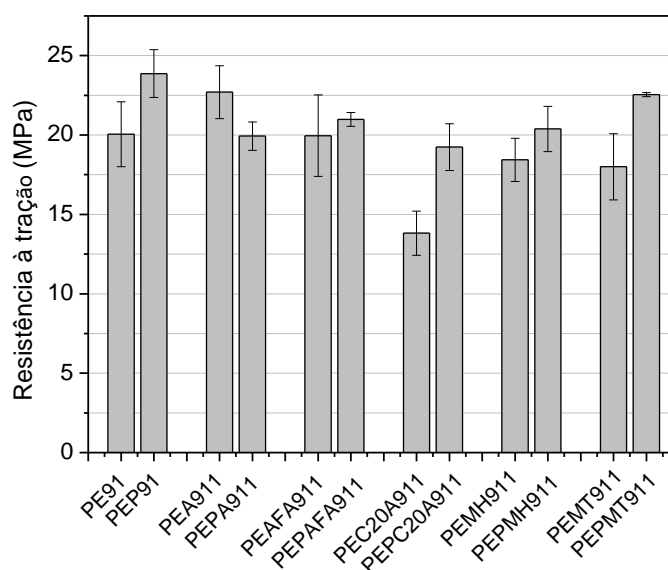


Figura 5.13 - Resistência à tração das TPOs PE91 e PEP91 sem carga e com 1 pcr de carga.

As Tabelas 5.3 e 5.4 mostram os dados de resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade das TPOs não compatibilizada (PE91) e compatibilizada com PP-g-MA (PEP91) preparadas sem argila e com 3 pcr das argilas A, AFA, C20A, MH e MT.

Ao contrário do observado para a TPO PE91 com 1 pcr de argila, a incorporação de um maior teor de argila (3 pcr) a este TPO resultou em aumento na resistência à tração e no módulo de elasticidade quando as argilas AFA, C20A, MH e MT foram empregadas. A única exceção foi para a TPO preparada com a argila A cujo valor de resistência à tração foi igual ao das TPOs sem carga (Tabela 5.4 e Figura 5.14). Já o alongamento na ruptura observou-se uma discrepância em seus valores, onde não foi observado aumento nesta propriedade.

Tabela 5.3- Síntese da análise da variância e teste de médias para as variáveis resistência à tração (RT), alongamento na ruptura (Along) e módulo de elasticidade (ME) das TPOs PE91 e PEP91 sem carga e com 3 pcr de carga.

Fatores	RT (MPa)	Along (%)	ME (MPa)
Matriz			
PE91	25,02	172,63A	695,07
PEP91	21,10	77,48B	552,06
Carga (3 pcr)			
SEM	21,96	49,23A	590,75
A	20,89	157,75A	534,68
AFA	24,23	242,06A	654,34
C20A	23,55	158,76A	653,20
MH	23,19	114,15A	635,02
MT	24,55	28,38A	673,39
Teste F			
Matriz	42,41**	4,61*	27,64**
Carga	3,58**	2,11 <sup>NS</sup>	2,42*
Matriz x Carga	7,53**	1,09 <sup>NS</sup>	9,54**
Média	23,06	125,05	623,56
CV (%)	9,04	122,74	15,11

Em cada coluna, para cada fator, médias seguidas de mesma letra maiúscula não diferem entre si pelo Teste de Tukey, a 5% de probabilidade. \*\*: significativo (P<0,01); \*: significativo (P<0,05); N.S: não significativo; C.V.: coeficiente de variação.

Tabela 5.4 - Desdobramento da interação entre os fatores matriz e carga médias para as variáveis resistência à tração (RT) e módulo de elasticidade (ME) das TPOs PE91 e PEP91 sem carga e com 3 pcr de carga.

Carga (3 pcr)	Matriz			
	RT (MPa) PE91	RT (Mpa) PEP91	ME (Mpa) PE91	ME(Mpa) PEP91
SEM	20,05Bb	23,87Aa	465,11Bb	716,38Aa
A	22,62ABa	19,17Bb	635,59ABa	433,77Bb
AFA	26,73Aa	21,73ABb	700,63Aa	608,05ABa
C20A	26,90Aa	20,20ABb	788,09Aa	518,32ABb
MH	26,90Aa	19,49ABb	780,04Aa	490,00Bb
MT	26,94Aa	22,16ABb	800,95Aa	545,83ABb

Em cada coluna, média seguida de mesma letra maiúscula, e em cada linha média seguida de mesma letra minúscula não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

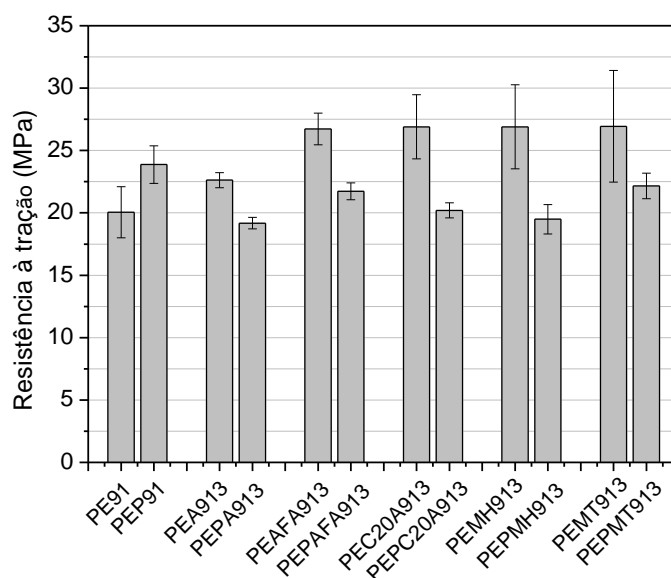


Figura 5.14 - Desdobramento da interação entre os fatores matriz e carga para a variável resistência à tração (RT) das TPOs PE91 e PEP91 sem carga e com 3 pcr de carga.

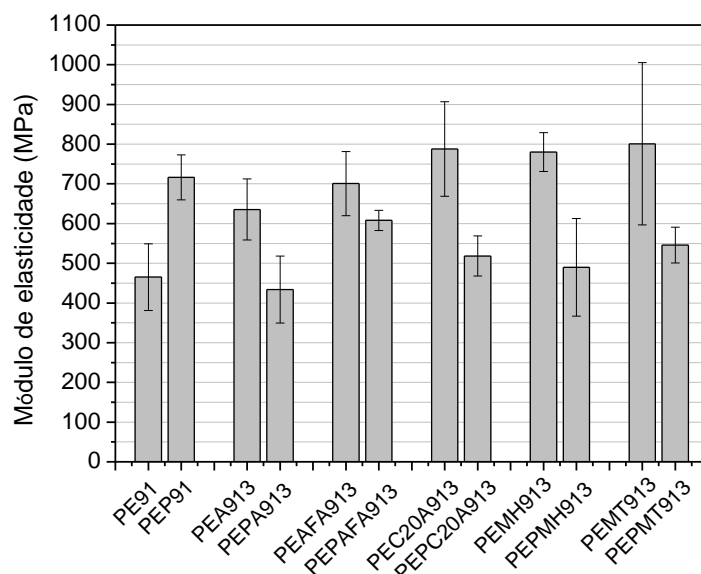


Figura 5.15 - Desdobramento da interação entre os fatores matriz e carga para a variável módulo de elasticidade (ME) das TPOs PE91 e PEP91 sem carga e com 3 pcr de carga.

A incorporação de 3 pcr das argilas à TPO compatibilizada (PEP91) não resultou em aumento da resistência à tração (Tabela 5.4 e Figura 5.14) e nem de módulo de elasticidade (Tabela 5.4 e Figura 5.15). Quando as argilas AFA, C20A, MH e MT foram incorporadas a este TPO, a resistência à tração foi a mesma da TPOPEP91 sem carga, mas na presença da argila A houve diminuição da resistência à tração, o mesmo foi verificado para o módulo de elasticidade.

Conforme descrito anteriormente, a compatibilização da TPO PE91 com o PP-g-MA (PEP91) resultou em aumento na resistência à tração da TPO. Contudo, a combinação do compatibilizante orgânico PP-g-MA/argila resultou na diminuição tanto da resistência à tração (Tabela 5.4 e Figura 5.14) quanto do módulo de elasticidade (Tabela 5.4 e Figura 5.15).

Com base nestes resultados fica evidenciado que a compatibilização orgânica, o tipo e o teor de carga afetaram nas propriedades mecânicas da TPO PE91. É possível que as argilas AFA, C20A, MH e MT tenham atuado como agentes compatibilizantes para a TPO PE91 quando incorporadas à TPO não compatibilizada com o

compatibilizante orgânico PP-g-MA (PE91) em teor de 3 pcr. Os valores de resistência à tração da TPO PE91 estão de acordo com os reportados por Bendjaouahdou e Bensaad (2013) que em estudo semelhante (TPO PP/borracha natural) encontraram um valor para essa propriedade de 22,17MPa.

As Tabelas 5.5 e 5.6 mostram os dados de resistência à tração das TPOs não compatibilizada (PE73) e compatibilizada com PP-g-MA (PEP73) preparados sem argila e com 1 pcr das argilas A, AFA, C20A, MH e MT.

De acordo com a Tabela 5.6 e Figura 5.15, observa-se que a resistência à tração da TPO não compatibilizada (PE73) é a mesma da TPO compatibilizada (PEP73). Isto indica que a compatibilização deste TPO com PP-g-MA não foi efetiva. A TPO PE73 preparada com 1 pcr das argilas A e MT apresentaram valores de resistência à tração iguais aos da TPO PEP73 preparadas com o mesmo tipo e teor das argilas.

Os valores de resistência a tração das TPOs PEP91 preparados com as argilas AFA e MH foram inferiores aos das TPOs PE73. Apenas a TPO PEP73 preparada com 1 pcr da argila C20A apresentou valor de resistência à tração superior ao do PE73 com o mesmo tipo e teor de argila.

Tabela 5.5 - Síntese da análise da variância e teste de médias para a variável resistência à tração (RT) das TPOs PE73 e PEP73 sem carga e com 1 pcr de carga.

Fatores	RT (MPa)
Matriz	
PE73	14,67
PEP73	14,24
Carga (1 pcr)	
SEM	20,76
A	13,26
AFA	13,41
C20A	12,09
MH	13,36
MT	13,84
Teste F	
Matriz	2,58 <sup>NS</sup>
Carga	95,08 <sup>**</sup>
Matriz x Carga	5,57 <sup>**</sup>
Média	14,46
CV (%)	6,30

Em cada coluna, para cada fator, médias seguidas de mesma letra maiúscula não diferem entre si pelo Teste de Tukey, a 5% de probabilidade. \*\*: significativo ( $P < 0,01$ ); \*: significativo ( $P < 0,05$ ); N.S.: não significativo; C.V.: coeficiente de variação.

Tabela 5.6 - Desdobramento da interação entre os fatores matriz e carga para a variável resistência à tração (RT) das TPOs PE73 e PEP73 sem carga e com 1 pcr de carga.

Carga (1 pcr)	Matriz	
	PE73	PEP73
SEM	20,55 Aa	20,96 Aa
A	13,43 Ba	13,10 Ba
AFA	14,37 Ba	12,46 Bb
C20A	11,05 Cb	13,14 Ba
MH	14,29 Ba	12,44 Bb
MT	14,32 Ba	13,37 Ba

Em cada coluna, média seguida de mesma letra maiúscula, e em cada linha média seguida de mesma letra minúscula não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

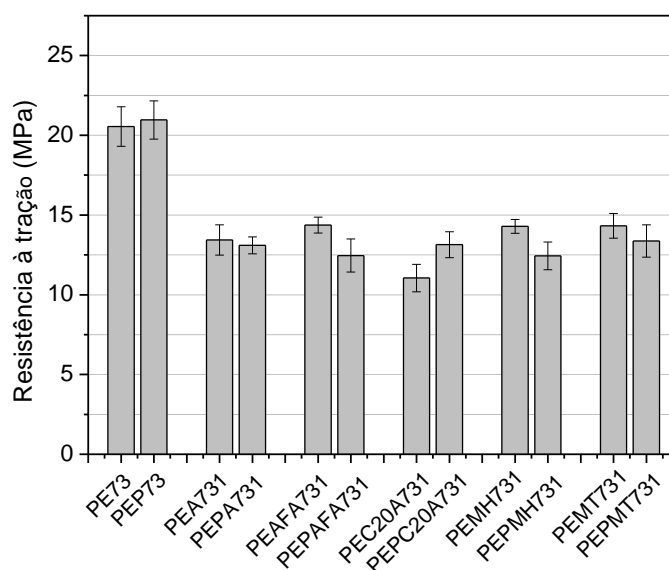


Figura 5.15 - Desdobramento da interação entre os fatores matriz e carga para a variável resistência à tração (RT) das TPOs PE73 e PEP73 sem carga e com 1 pcr de carga.

As Tabelas 5.7 e 5.8 mostram os dados de resistência à tração das TPOs não compatibilizada (PE73) e compatibilizada com PP-g-MA (PEP73) preparadas sem argila e com 3 pcr das argilas A, AFA, C20A, MH e MT.



Tabela 5.7 - Síntese da análise da variância e teste de médias para a variável resistência à tração (RT) das TPOs PE73 e PEP73 sem carga e com 3 pcr de carga.

Fatores	RT (MPa)
Matriz	
PE73	13,67
PEP73	13,44
Carga (3 pcr)	
SEM	20,76A
A	11,91B
AFA	12,34B
C20A	12,25B
MH	10,99B
MT	12,20B
Teste F	
Matriz	0,09 <sup>NS</sup>
Carga	130,63 <sup>**</sup>
Matriz x Carga	5,91 <sup>**</sup>
Média	13,41
CV (%)	6,71

Em cada coluna, para cada fator, médias seguidas de mesma letra maiúscula não diferem entre si pelo Teste de Tukey, a 5% de probabilidade. \*\*: significativo ( $P < 0,01$ ); \*: significativo ( $P < 0,05$ ); N.S: não significativo; C.V.: coeficiente de variação.

A incorporação de 3 pcr das argilas estudadas à TPO PE73 resultou na diminuição da resistência à tração da mesma, independente do tipo de argila (Tabela 5.8 e Figura 5.16).

Para a TPO compatibilizada (PEP73) houve também diminuição na resistência à tração com a incorporação de 3 pcr das argilas e neste caso o tipo de argila influenciou na referida propriedade. Observa-se (Tabela 5.8 e Figura 5.16) valores iguais de resistência à tração para as TPOs PEP73 preparadas com as argilas AFA, C20A e MT, porém inferiores aos da TPO PEP73 sem carga. Observa-se também que os valores de resistência à tração das TPOs PEP73 preparadas com as argilas A e MH são iguais

porém inferiores ao da TPO sem argila e aos das TPOs preparadas com 3 pcr das argilas AFA, C20A e MT.

Tabela 5.8 - Desdobramento da interação entre os fatores matriz e carga para a variável resistência à tração (RT) das TPOs PE73 e PEP73 sem carga e com 3 pcr de carga.

Carga (3 pcr)	Matriz	
	PE73	PEP73
SEM	20,55Aa	20,96Aa
A	13,14Ba	10,67Cb
AFA	11,64Bb	13,03Ba
C20A	11,67Ba	12,83Ba
MH	11,55Ba	10,43Ca
MT	11,65Ba	12,74Ba

Em cada coluna, média seguida de mesma letra maiúscula, e em cada linha média seguida de mesma letra minúscula não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

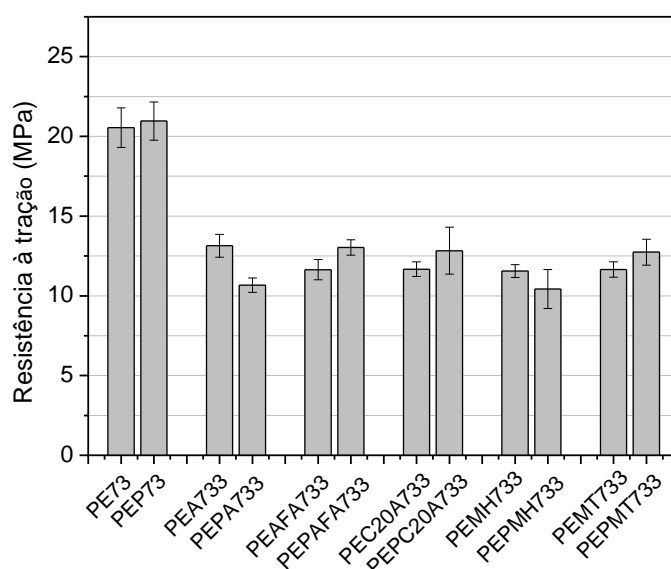


Figura 5.16 - Desdobramento da interação entre os fatores matriz e carga para a variável resistência à tração (RT) das TPOs PE73 e PEP73 sem carga e com 3 pcr de carga.

Os ensaios de propriedades mecânicas não foram realizados para as misturas compatibilizadas e não compatibilizadas com 5 pcr das diferentes argilas organofílicas, em razão de se ter observado um grande número de aglomerados nas amostras com esse teor de carga. Esse fato pode afetar as propriedades mecânicas.

Em resumo, a incorporação das argilas às TPOs PE73 e PEP73, independente do teor, se 1 pcr ou 3 pcr, não resultou em aumento na resistência à tração, conforme dados apresentados nas Tabelas 5.5 a 5.8 e Figuras 5.15 e 5.16. Portanto para esta TPO, é possível que as cargas não tenham atuado como compatibilizantes. E a resistência à tração do TPO é semelhante por Kim e colaboradores (2007) que encontraram um valor de aproximadamente 17 MPa para a TPO PP/EPDM com razão de 75:25.

## 6. CONCLUSÕES

Neste estudo observou-se que a adição de 1, 3 e 5 pcr das argilas organofílicas as olefinas termoplásticas (TPOs), independente do tipo, resultou na formação de nanocompósitos com uma possível estrutura intercalada desordenada e que as TPOs contendo as argilas organofílicas preparadas com tecnologia local apresentaram resultados semelhantes aquelas com argila organofílica comercial empregada como padrão de comparação para este estudo. A fase cristalina do polipropileno foi alterada pela presença do agente compatibilizante e a morfologia das TPOs, conforme dados de microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi afetada pela razão PP/EPDM, pela presença do compatibilizante orgânico e pelo tipo e teor de argila. As TPOs com proporção PP/EPDM de 90:10, não compatibilizadas com PP-g-MA e com teor de argilas de 3 pcr apresentaram superfícies de fratura criogênica isentas de vazios. Para estas TPOs quatro das cinco argilas organofílicas estudadas atuaram como compatibilizantes para as misturas PP/EPDM favorecendo a forte interação entre fases, o que resultou no aumento da resistência à tração da referida TPO. Da mesma forma que a argila comercial, três das quatro argilas organofílicas preparadas com tecnologia local foram efetivas em compatibilizar e, conseqüentemente em aumentar a resistência mecânica em tração e módulo de elasticidade da TPO PP/EPDM 90:10, quando

empregada no teor de 3 pcr. Isto indica que é possível utilizar argilas organofílicas, em substituição aos compatibilizantes orgânicos (poliméricos ou oligoméricos), para aumentar a interação interfacial entre PP e EPDM. O PP-g-MA e as argilas organofílicas (independente do tipo e do teor) não favoreceram a compatibilização da TPO PP/EPDM 70:30; por esta razão as propriedades de resistência à tração destas foram inferiores aos da TPO sem argila ou sem compatibilizante orgânico.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPLAST, A. B. D. I. D. P.-. Perfil 2012 - Indústria brasileira de transformação de material plástico. p. 1-48, 2013. Disponível em: <[http://file.abiplast.org.br/download/estatistica/perfil2012\\_versao\\_eletronica.pdf](http://file.abiplast.org.br/download/estatistica/perfil2012_versao_eletronica.pdf)>. Acesso em: Maio.

ABREU, F. O.; FORTE, M. M. D. C.; LIBERMAN, S. A. Morphology and mechanical properties of polypropylenes/Tpes blends. **Polímeros**, v. 16, n. 1, p. 71-78, 2006. ISSN 0104-1428.

AHMADI, S. J.; HUANG, Y.; LI, W. Fabrication and physical properties of EPDM–organoclay nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 65, n. 7–8, p. 1069-1076, 6// 2005. ISSN 0266-3538. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353804003173>>.

AJJI, A.; UTRACKI, L. Interphase and compatibilization of polymer blends. **Polymer Engineering & Science**, v. 36, n. 12, p. 1574-1585, 1996. ISSN 1548-2634.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 28, n. 1, p. 1-63, 2000. ISSN 0927-796X.

ALVES, T. S. **EFEITO DO TIPO DE POLIPROPILENO E DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO NA FORMAÇÃO E PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS COM ARGILA ORGANOFÍLICA**. 2012. 240f (Doutorado). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - Paraíba.

ARAÚJO, A. R. et al. Development of polypropylene/organoclay nanocomposite films for packaging. **Polímeros**, v. 22, n. 3, p. 238-244, 2012. ISSN 0104-1428.

ARNAL, M. L. et al. Nucleation and crystallization of isotactic poly (propylene) droplets in an immiscible polystyrene matrix. **Macromolecular chemistry and physics**, v. 201, n. 17, p. 2493-2504, 2000. ISSN 1521-3935.

ATHENE. EPDM/ Etileno-Propileno-Dieno. 2013. Disponível em: <<http://www.athene.com.br/pecastecnicas.htm>>. Acesso em: 02 de março.

AUSTIN, J. R.; KONTOPOULOU, M. Effect of organoclay content on the rheology, morphology, and physical properties of polyolefin elastomers and their blends with polypropylene. **Polymer Engineering & Science**, v. 46, n. 11, p. 1491-1501, 2006. ISSN 1548-2634.

BAI, F. et al. Physical constants of poly (propylene). In: (EDS, J. B. E. H. I. E. A. G. (Ed.). **Polymer handbook**. New York: 4th ed. Wiley-Interscience, 1999. p.21-30.

BARLOW, F. W. Rubber Compounding: Principles, Materials, and. 1993.

BARLOW, M. J. Global trends for polypropylene. In: (ED), H. G. K. (Ed.). **Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites**. 2nd New York: Marcel Dekker, 2003. p.1-9.

BENDJAOUAHDOU, C.; BENSAAD, S. The Effects of Organoclay on the Morphology and Balance Properties of an Immiscible Polypropylene/Natural Rubber Blend. **Energy Procedia**, v. 36, n. 0, p. 574-590, // 2013. ISSN 1876-6102. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610213011521>>.

BOTTINO, F. et al. Influence of montmorillonite nano-dispersion on polystyrene photo-oxidation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 3, p. 369-374, 2009. ISSN 0141-3910.

BRAGA, F. C.; OLIVEIRA, M. G.; FURTADO, C. R. Influence from the concentration of interfacial agent on the properties of PP/EPDM/organoclay nanocomposites. **Polímeros**, v. 22, n. 3, p. 267-272, 2012. ISSN 0104-1428.

CANEDO, L. E. **Notas de Aula Mini Curso Processamento no Misturador Interno**. Campina Grande: Universidade Federal de Campina Grande 2013.

CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: 2004.

CARVALHO, L. B. Produção de polipropileno bi-orientado (Bopp): tecnologia e aplicações. 2008.

CARVALHO, L. M. D.; RIBEIRO, F. J. D. S. P. **INDICADORES DE CONSUMO APARENTE DE BENS INDUSTRIAIS**. IPEA- Carta de Conjuntura: 69-85 p. 2012.

CHAKRABORTY, P. et al. Influence of phase modifiers on morphology and properties of thermoplastic elastomers prepared from ethylene propylene diene rubber and isotactic polypropylene. **Polymer Engineering & Science**, v. 48, n. 3, p. 477-489, 2008. ISSN 1548-2634.

CHEN, Y.; LI, H. Phase morphology evolution and compatibility improvement of PP/EPDM by ultrasound irradiation. **Polymer**, v. 46, n. 18, p. 7707-7714, 2005. ISSN 0032-3861.

CHEN, Y. et al. PP/EPDM-based dynamically vulcanized thermoplastic olefin with zinc dimethacrylate: Preparation, rheology, morphology, crystallization and mechanical properties. **Polymer Testing**, v. 31, n. 6, p. 728-736, 9// 2012. ISSN 0142-9418. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941812000955>>.

CHIU, F.-C.; YEN, H.-Z.; CHEN, C.-C. Phase morphology and physical properties of PP/HDPE/organoclay (nano) composites with and without a maleated EPDM as a compatibilizer. **Polymer Testing**, v. 29, n. 6, p. 706-716, 9// 2010. ISSN 0142-9418. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941810000929>>.

CHUN, Y. S. et al. Crystallization behavior and rheological properties of polycarbonate and polypropylene blends. **Polymer Engineering & Science**, v. 39, n. 11, p. 2304-2312, 1999. ISSN 1548-2634.

COELHO, A. C. V.; DE SSANTOS, P.; DE SSANTOS, H. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas-uma revisão. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1282, 2007. ISSN 0100-4042.

COELHO, P. H. D. S. L. Estudo do efeito de compatibilização de argilas organofílicas em blendas imiscíveis de poliamida 6 e polietileno de baixa densidade. 2010.

D'ORAZIO, L. et al. Isotactic polypropylene/ethylene-co-propylene blends: effects of the copolymer microstructure and content on rheology, morphology and properties of injection moulded samples. **Polymer**, v. 40, n. 10, p. 2745-2757, 1999. ISSN 0032-3861.

DA COSTA, H. et al. Analysis and optimization of polypropylene (PP)/ethylene-propylene-diene monomer (EPDM)/scrap rubber tire (SRT) mixtures using RSM methodology. **Polymer Testing**, v. 29, n. 5, p. 572-578, 2010. ISSN 0142-9418.

DA SILVA, A. L. N.; COUTINHO, F. Some properties of polymer blends based on EPDM/PP. **Polymer testing**, v. 15, n. 1, p. 45-52, 1996. ISSN 0142-9418.

DAVIS, C. H. et al. Effects of melt-processing conditions on the quality of poly (ethylene terephthalate) montmorillonite clay nanocomposites. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 40, n. 23, p. 2661-2666, 2002. ISSN 1099-0488.

DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 2, p. 136, 2006. ISSN 0104-1428.

DE SOUSA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2. São Paulo-SP: 1989.

DE SOUZA SANTOS, P.; SANTOS, H. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. E. Blucher, 1992.

DEANIN, R. D.; MANION, M. A. Compatibilization of polymer blends. **PLASTICS ENGINEERING-NEW YORK-**, v. 52, p. 1-22, 1999. ISSN 1040-2527.

DEMARQUETTE, N. R. Tensão interfacial entre polímeros. **São Paulo, 1999, 229p., Tese de Livre Docência, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo**, 1999.

DONG, Y.; BHATTACHARYYA, D. Effects of clay type, clay/compatibiliser content and matrix viscosity on the mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 7, p. 1177-1191, 7// 2008. ISSN 1359-835X.

Disponível

em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X08000754>>.

DUPONT. EPDM com tecnologia “Insite”. Borracha Atual, Matéria Técnica. 2013. Disponível em: <[http://www.borrachaatual.com.br/materiatecnica/37/mattec\\_37.pdf](http://www.borrachaatual.com.br/materiatecnica/37/mattec_37.pdf)>. Acesso em: 28 de fevereiro.

ELLIOTT, D. Natural Rubber--Polypropylene Blends.(Retroactive Coverage). **Ellis Horwood Limited, Thermoplastic Elastomers From Rubber--Plastic Blends(UK), 1990**, p. 102-129, 1990.

EZZATI, P. et al. Rheological behaviour of PP/EPDM blend: the effect of compatibilization. **Iran Polym J**, v. 17, p. 669-679, 2008.

FAN, Z.-Q. et al. Structure and properties of polypropylene/poly (ethylene-< i>co</i>-propylene) in-situ blends synthesized by spherical Ziegler–Natta catalyst. **Polymer**, v. 42, n. 13, p. 5559-5566, 2001. ISSN 0032-3861.

FERREIRA, K. R. et al. The use of an organoclay on the compatibilization of PP/EPDM Blends. **Polímeros**, v. 21, n. 5, p. 421-428, 2011. ISSN 0104-1428.

FIEGENBAUM, F. Estudo da compatibilização das blendas PP/PA6 e PA6/EPR. 2007.

GARCES, J. et al. Polymeric nanocomposites for automotive applications. **Advanced Materials**, v. 12, n. 23, p. 1835-1839, 2000. ISSN 1521-4095.

GARCIA-LÓPEZ, D. et al. Polypropylene–clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion. **European Polymer Journal**, v. 39, n. 5, p. 945-950, 2003. ISSN 0014-3057.

GAYLORD, N. G. Compatibilizing agents: structure and function in polyblends. **Journal of Macromolecular Science—Chemistry**, v. 26, n. 8, p. 1211-1229, 1989. ISSN 0022-233X.

GELFER, M. et al. Effects of organoclays on morphology and thermal and rheological properties of polystyrene and poly (methyl methacrylate) blends. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 41, n. 1, p. 44-54, 2003. ISSN 1099-0488.

GIANNELIS, E. P. Polymer layered silicate nanocomposites. **Advanced materials**, v. 8, n. 1, p. 29-35, 1996. ISSN 1521-4095.

GREGORY, D. Rheological properties of molten poly(ethylene terephthalate). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 16, p. 1479-1487, 1972.

GUNKEL, F. et al. Understanding melt rheology and foamability of polypropylene-based TPO blends. **Journal of Cellular Plastics**, v. 44, n. 4, p. 307-325, 2008. ISSN 0021-955X.

GUO, H.-F. et al. Compatibilizer-Phase Morphology-Mechanical Property Relationships of Multicomponent Heterophase Polymer Blends. In: (Ed.). **Interfacial Aspects of Multicomponent Polymer Materials**: Springer, 1997. p.159-171. ISBN 1441932844.



GUO, H. et al. Compatibilizing effects of block copolymers in low-density polyethylene/polystyrene blends. **Polymer**, v. 39, n. 12, p. 2495-2505, 1998. ISSN 0032-3861.

GUVEN, N. **Bentonites: geology, mineralogy, properties and uses**. Elsevier, 2011. ISBN 008086936X.

HANAMOTO, L. S. Blendas de polipropileno sindiotático com EPDM: influência do processamento e da história térmica nas propriedades físicas e mecânicas. 2005.

HOFMANN, W. **Rubber technology handbook**. Hanser Publishers. Distributed in the USA by Oxford University Press, 1989. ISBN 3446148957.

HOLDEN, G.; LEGGE, N. Thermoplastic Elastomers Based on Polystyrene--Polydiene Block Copolymers. **Carl Hanser Verlag, Thermoplastic Elastomers: a Comprehensive Review**, p. 47-65, 1987.

HOON KIM, D. et al. Effect of the ratio of maleated polypropylene to organoclay on the structure and properties of TPO-based nanocomposites. Part I: Morphology and mechanical properties. **Polymer**, v. 48, n. 20, p. 5960-5978, 9/21/ 2007. ISSN 0032-3861. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386107007914>>.

JANNERFELDT, G.; BOOGH, L.; MÅNSEN, J.-A. Tailored interfacial properties for immiscible polymers by hyperbranched polymers. **Polymer**, v. 41, n. 21, p. 7627-7634, 2000. ISSN 0032-3861.

KARGER-KOCSIS, J.; CSIKAI, I. Skin-Core morphology and failure of injection-molded specimens of impact-modified polypropylene blends. **Polymer Engineering & Science**, v. 27, n. 4, p. 241-253, 1987. ISSN 1548-2634.

KARIAN, H. **Handbook of polypropylene and polypropylene composites, revised and expanded**. CRC press, 2003. ISBN 0203911806.

KAWASUMI, M. et al. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids. **Macromolecules**, v. 30, n. 20, p. 6333-6338, 1997. ISSN 0024-9297.

KHAIRI, N. Manuale della Gomma. **Libreria Universitaria, Tecniche Nuove, Limena-Itália**, 1987.

KIM, D. H. et al. Effect of the ratio of maleated polypropylene to organoclay on the structure and properties of TPO-based nanocomposites. Part II: Thermal expansion behavior. **Polymer**, v. 49, n. 10, p. 2492-2506, 2008. ISSN 0032-3861.

KIM, G. M. et al. Relationship between morphology and micromechanical toughening mechanisms in modified polypropylenes. **Journal of applied polymer science**, v. 60, n. 9, p. 1391-1403, 1996. ISSN 1097-4628.

KIM, G. M. et al. Influence of morphology on the toughening mechanisms of polypropylene modified with core-shell particles derived from thermoplastic

elastomers. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 9, n. 10-11, p. 709-715, 1998. ISSN 1099-1581.

KO, T. M.; NING, P. Peroxide-catalyzed swell grafting of maleic anhydride onto polypropylene. **Polymer Engineering & Science**, v. 40, n. 7, p. 1589-1595, 2000. ISSN 1548-2634.

KONTOPOULOU, M. et al. Effect of composition and comonomer type on the rheology, morphology and properties of ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer/polypropylene blends. **Polymer**, v. 44, n. 24, p. 7495-7504, 2003. ISSN 0032-3861.

LE BIDEAU, P.; GLOUANNEC, P.; PLOTEAU, J.-P. Dynamic optimization of the vulcanization of EPDM elastomers by short waves infrared technologies. **Computers & Chemical Engineering**, v. 55, n. 0, p. 126-133, 8/8/ 2013. ISSN 0098-1354. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0098135413001117>>.

LEE, H.-S. et al. TPO based nanocomposites. Part 2. Thermal expansion behavior. **Polymer**, v. 47, n. 10, p. 3528-3539, 2006a. ISSN 0032-3861.

LEE, H.-S. et al. TPO based nanocomposites. Part 1. Morphology and mechanical properties. **Polymer**, v. 46, n. 25, p. 11673-11689, 11/28/ 2005. ISSN 0032-3861. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003238610501400X>>.

\_\_\_\_\_. TPO based nanocomposites. Part 2. Thermal expansion behavior. **Polymer**, v. 47, n. 10, p. 3528-3539, 5/3/ 2006b. ISSN 0032-3861. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386106003089>>.

LEE, H. et al. TPO based nanocomposites. Part 1. Morphology and mechanical properties. **Polymer**, v. 46, n. 25, p. 11673-11689, 2005. ISSN 0032-3861.

LEE, L. J. et al. Polymer nanocomposite foams. **Composites Science and Technology**, v. 65, n. 15-16, p. 2344-2363, 12// 2005. ISSN 0266-3538. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353805002253>>.

LEI, S.; HOA, S. V.; TON-THAT, M.-T. Effect of clay types on the processing and properties of polypropylene nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 66, n. 10, p. 1274-1279, 2006. ISSN 0266-3538.

LEITE, I. F. et al. Characterization of pristine and purified organobentonites. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 100, n. 2, p. 563-569, 2010. ISSN 1388-6150.

LERTWIMOLNUN, W.; VERGNES, B. Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix. **Polymer**, v. 46, n. 10, p. 3462-3471, 4/25/ 2005. ISSN 0032-3861. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386105001503>>.

LI, J.; ZHOU, C.; GANG, W. Study on nonisothermal crystallization of maleic anhydride grafted polypropylene/montmorillonite nanocomposite. **Polymer Testing**, v. 22, n. 2, p. 217-223, 2003. ISSN 0142-9418.

LI, Y.; SHIMIZU, H. Novel morphologies of poly (phenylene oxide)(PPO)/polyamide 6 (PA6) blend nanocomposites. **Polymer**, v. 45, n. 22, p. 7381-7388, 2004. ISSN 0032-3861.

LIBERMAN, R. B., P. C. PP Polymers. In: (Ed.). **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. 2ªed. . Nova Iorque: John-Wiley & Sons, v.13, 1985. p.464.

LIBERMAN, S. A.; ABREU, F. O. M. S.; FORTE, M. M. D. C. Propriedades mecânicas e morfologia de blendas de polipropileno com TPEs. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 1, p. 71-78, 2006.

LIBIO, I. C. Efeito de agentes de compatibilização em blendas de PS/EPDM. 2011.

LIU, X. et al. Polyamide 6-clay nanocomposites/polypropylene-grafted-maleic anhydride alloys. **Polymer**, v. 42, n. 19, p. 8235-8239, 2001. ISSN 0032-3861.

LÓPEZ-QUINTANILLA, M. et al. Effect of some compatibilizing agents on clay dispersion of polypropylene-clay nanocomposites. **Journal of applied polymer science**, v. 100, n. 6, p. 4748-4756, 2006. ISSN 1097-4628.

LÓPEZ MANCHADO, M. A.; BIAGIOTTI, J.; KENNY, J. M. Rheological behavior and processability of polypropylene blends with rubber ethylene propylene diene terpolymer. **Journal of applied polymer science**, v. 81, n. 1, p. 1-10, 2001. ISSN 1097-4628.

LU, J. et al. Toughening mechanisms in commercial thermoplastic polyolefin blends. **Journal of applied polymer science**, v. 76, n. 3, p. 311-319, 2000. ISSN 1097-4628.

MANDELKERN, L. **Crystallization of Polymers: Volume 2, Kinetics and Mechanisms**. Cambridge University Press, 2004. ISBN 1139453505.

MANZI-NSHUTI, C.; WILKIE, C. A. Ferrocene and ferrocenium modified clays and their styrene and EVA composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 10, p. 1803-1812, 2007. ISSN 0141-3910.

MARCO, C. et al. Rheological properties, crystallization, and morphology of compatibilized blends of isotactic polypropylene and polyamide. **Journal of applied polymer science**, v. 65, n. 13, p. 2665-2677, 1997. ISSN 1097-4628.

MARKARIAN, S. A. et al. Raman and FT IR ATR study of diethylsulfoxide/water mixtures. **Journal of molecular structure**, v. 655, n. 2, p. 285-292, 2003. ISSN 0022-2860.

MEHTA, S. et al. Thermoplastic olefin/clay nanocomposites: morphology and mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, n. 2, p. 928-936, 2004. ISSN 1097-4628.

MÉLO, T. J. A. et al. Development of nanocomposites from polymer blends: Effect of organoclay on the morphology and mechanical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, n. 0, ISSN 0925-8388. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838813028922>>.

MESSERSMITH, P. B.; GIANNELIS, E. P. Synthesis and characterization of layered silicate-epoxy nanocomposites. **Chemistry of materials**, v. 6, n. 10, p. 1719-1725, 1994. ISSN 0897-4756.

MILLER, R. L. On the existence of near-range order in isotactic polypropylenes. **Polymer**, v. 1, p. 135-143, 1960. ISSN 0032-3861.

MISHRA, J. K.; HWANG, K.-J.; HA, C.-S. Preparation, mechanical and rheological properties of a thermoplastic polyolefin (TPO)/organoclay nanocomposite with reference to the effect of maleic anhydride modified polypropylene as a compatibilizer. **Polymer**, v. 46, n. 6, p. 1995-2002, 2/24/2005. ISSN 0032-3861. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386104013242>>.

MISHRA, J. K. et al. Preparation and properties of a new thermoplastic vulcanizate (TPV)/organoclay nanocomposite using maleic anhydride functionalized polypropylene as a compatibilizer. **Materials Letters**, v. 58, n. 27-28, p. 3481-3485, 11// 2004. ISSN 0167-577X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X04004586>>.

MITTAL, V. Polypropylene-layered silicate nanocomposites: filler matrix interactions and mechanical properties. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 20, n. 6, p. 575-599, 2007. ISSN 0892-7057.

MODESTI, M. et al. Thermal behaviour of compatibilised polypropylene nanocomposite: effect of processing conditions. **Polymer degradation and stability**, v. 91, n. 4, p. 672-680, 2006. ISSN 0141-3910.

MOORE, E. P. **Polypropylene handbook: polymerization, characterization, properties, processing, applications**. Hanser Publishers, 1996. ISBN 1569902089.

MORELLI, F. C.; RUVOLO FILHO, A. Nanocompósitos de Polipropileno e Argila Organofílica: Difração de Raio X, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Permeação ao Vapor D'água. **Polímeros**, v. 20, n. 2, p. 121-125, 2010.

MORLAT, S. et al. Photo-oxidation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. 1. Influence of nanoclay and compatibilizing agent. **Chemistry of materials**, v. 16, n. 3, p. 377-383, 2004. ISSN 0897-4756.

MORTON, M. **Rubber technology**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1987. ISBN 0442264224.

NAM, P. H. et al. A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 42, n. 23, p. 9633-9640, 2001. ISSN 0032-3861.

NEUMANN, M. G. et al. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 818-824, 2000.

NOVAK, B. M. Hybrid nanocomposite materials—between inorganic glasses and organic polymers. **Advanced Materials**, v. 5, n. 6, p. 422-433, 1993. ISSN 1521-4095.

O'HARA, L. EPDM global market worth \$6.5 billion by 2017 forecasts report. **Sealing Technology**, v. 2014, n. 6, p. 8, 6// 2014. ISSN 1350-4789. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350478914702223>>.

OLDENBO, M. TPO-nanocomposites for automotive exterior body panels—potentials and experiences from evaluations of commercial materials. **Proceedings of Nanocomposites, Chicago, IL**, 2001.

OLIVEIRA, C. F. D. P. **Melhoria da resistência no estado fundido do polipropileno através da adição de nanoargilas**. 2010. Universidade de São Paulo

PASCUAL, J. et al. Influence of the compatibilizer/nanoclay ratio on final properties of polypropylene matrix modified with montmorillonite-based organoclay. **Polymer bulletin**, v. 62, n. 3, p. 367-380, 2009. ISSN 0170-0839.

PAUL, D.; ROBESON, L. Polymer nanotechnology: nanocomposites. **Polymer**, v. 49, n. 15, p. 3187-3204, 2008. ISSN 0032-3861.

PAUL, D. R. **Polymer blends**. Elsevier, 1978. ISBN 0323138896.

PENG, X. et al. Adsorption of humic acid onto pillared bentonite. **Desalination**, v. 174, n. 2, p. 135-143, 2005. ISSN 0011-9164.

PEREJÓN, A. et al. Pyrolysis kinetics of ethylene-propylene (EPM) and ethylene-propylene-diene (EPDM). **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 9, p. 1571-1577, 9// 2013. ISSN 0141-3910. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391013002000>>.

PETRY, A. Mercado brasileiro de polipropileno com ênfase no setor automobilístico. 2011.

PONSARD-FILLETTE, M.; BARRES, C.; CASSAGNAU, P. Viscoelastic study of oil diffusion in molten PP and EPDM copolymer. **Polymer**, v. 46, n. 23, p. 10256-10268, 2005. ISSN 0032-3861.

RABELLO, M.; DE PAOLI, M.-A. **Aditivação de Termoplásticos**. Artliber Editora, 2013. 360.

RAO, Y.; POCHAN, J. M. Mechanics of polymer-clay nanocomposites. **Macromolecules**, v. 40, n. 2, p. 290-296, 2007. ISSN 0024-9297.

RAY S. S, B., M., . 23rd annual meeting of Polymer Processing Society,, 2007, Salvador, Brazil. 27th-31th May

ROBERTS, D. H.; CONSTABLE, R. C.; THIRUVENGADA, S. Advances in maleated polyolefins for plastics applications. **Polymer Engineering & Science**, v. 37, n. 8, p. 1421-1426, 1997. ISSN 1548-2634.

ROJAS, G. J. A. **Utilização da Borracha Natural no desenvolvimento de Elastômeros Termoplásticos**. . 2010. 74 (Dissertação (Mestrado)). Universidade Federal de São Carlos

SADI, R. K.; FECHINE, G. J. M.; DEMARQUETTE, N. R. Photodegradation of poly(3-hydroxybutyrate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 12, p.



2318-2327, 12// 2010. ISSN 0141-3910. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014139101000371X>>.

SALMAN, M.; EL-ESWED, B.; KHALILI, F. Adsorption of humic acid on bentonite. **Applied Clay Science**, v. 38, n. 1, p. 51-56, 2007. ISSN 0169-1317.

SHEN, Z.; SIMON, G. P.; CHENG, Y.-B. Comparison of solution intercalation and melt intercalation of polymer–clay nanocomposites. **Polymer**, v. 43, n. 15, p. 4251-4260, 2002. ISSN 0032-3861.

SILVA, S. M. et al. Effect of clay/water ratio during bentonite clay organophilization on the characteristics of the organobentonites and its polypropylene nanocomposites. **Polymer Engineering & Science**, v. 49, n. 9, p. 1696-1702, 2009. ISSN 1548-2634.

SINHA RAY, S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in polymer science**, v. 28, n. 11, p. 1539-1641, 2003. ISSN 0079-6700.

SOUTHERNCLAY. Ficha Técnica do Produto 2010. Disponível em: <[http://www.scprod.com/product\\_bulletins.asp](http://www.scprod.com/product_bulletins.asp)>. Acesso em: mar. 2012. .

STELESU, D. M. et al. Structural characteristics of some high density polyethylene/EPDM blends. **Polymer Testing**, v. 32, n. 2, p. 187-196, 4// 2013. ISSN 0142-9418. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941812002139>>.

SYNNOTT, D. J.; SHERIDAN, D. F.; KONTOS, E. G. EPDM--Polypropylene Blends.(Retroactive Coverage). **Ellis Horwood Limited, Thermoplastic Elastomers From Rubber--Plastic Blends(UK)**, 1990, p. 130-158, 1990.

TANG, L.; QU, B.; SHEN, X. Mechanical properties, morphological structure, and thermal behavior of dynamically photocrosslinked PP/EPDM blends. **Journal of applied polymer science**, v. 92, n. 5, p. 3371-3380, 2004. ISSN 1097-4628.

THOMPSON, A. et al. Uniaxial compression and stretching deformation of an i-PP/EPDM/organoclay nanocomposite. **Polymer**, v. 52, n. 4, p. 1037-1044, 2011a. ISSN 0032-3861.

THOMPSON, A. et al. Uniaxial compression and stretching deformation of an i-PP/EPDM/organoclay nanocomposite. **Polymer**, v. 52, n. 4, p. 1037-1044, 2/17/ 2011b. ISSN 0032-3861. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386111000061>>.

TIDJANI, A. et al. Polypropylene–graft–maleic anhydride-nanocomposites: I— Characterization and thermal stability of nanocomposites produced under nitrogen and in air. **Polymer Degradation and Stability**, v. 82, n. 1, p. 133-140, // 2003. ISSN 0141-3910. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391003001745>>.

TIDJANI, A.; WILKIE, C. A. Photo-oxidation of polymeric-inorganic nanocomposites: chemical, thermal stability and fire retardancy investigations.

**Polymer Degradation and stability**, v. 74, n. 1, p. 33-37, 2001. ISSN 0141-3910.

TIWARI, R. R.; PAUL, D. R. Polypropylene-elastomer (TPO) nanocomposites: 1. Morphology. **Polymer**, v. 52, n. 21, p. 4955-4969, 9/29/ 2011a. ISSN 0032-3861. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386111006859>>.

\_\_\_\_\_. Polypropylene-elastomer (TPO) nanocomposites: 2. Room temperature Izod impact strength and tensile properties. **Polymer**, v. 52, n. 24, p. 5595-5605, 11/10/ 2011b. ISSN 0032-3861. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386111008299>>.

\_\_\_\_\_. Polypropylene-elastomer (TPO) nanocomposites: 3. Ductile-brittle transition temperature. **Polymer**, v. 53, n. 3, p. 823-831, 2/2/ 2012. ISSN 0032-3861. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386111010494>>.

TWEDE, D.; GODDARD, R. **Materiais para embalagens**. São Paulo: Editora Blucher, 2010.

UTRACKI, L. A.; FAVIS, B. Polymer alloys and blends. **Handbook of Polymer Science and Technology, Marcel Dekker, Inc., New York**, p. 121-201, 1989.

UTRACKI, L. A. Compatibilization of polymer blends. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 80, n. 6, p. 1008-1016, 2002. ISSN 1939-019X.

\_\_\_\_\_. **Clay-containing polymeric nanocomposites**. iSmithers Rapra Publishing, 2004. ISBN 1859574378.

VAN DER WAL, A. et al. Polypropylene–rubber blends: 1. The effect of the matrix properties on the impact behaviour. **Polymer**, v. 39, n. 26, p. 6781-6787, 1998. ISSN 0032-3861.

VOULGARIS, D.; PETRIDIS, D. Emulsifying effect of dimethyldioctadecylammonium-hectorite in polystyrene/poly (ethyl methacrylate) blends. **Polymer**, v. 43, n. 8, p. 2213-2218, 2002. ISSN 0032-3861.

WANG, K. H., CHOI, M.H., KOO, C.M., CHOI, Y.S., CHUNG, I.J.,. Synthesis and Characterization of Maleated polyethylene/clays Nanocomposites. **Polymer**, v. 42, p. 9819-9826, 2001.

WELLEN, R. M.; CANEDO, E. L.; RABELLO, M. S. Effect of styrene-co-acrylonitrile on cold crystallization and mechanical properties of poly (ethylene terephthalate). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, n. 4, p. 2701-2710, 2012. ISSN 1097-4628.

XANTHOS, M.; BIESENBERGER, J. A. Reactive extrusion: principles and practice. 1992.

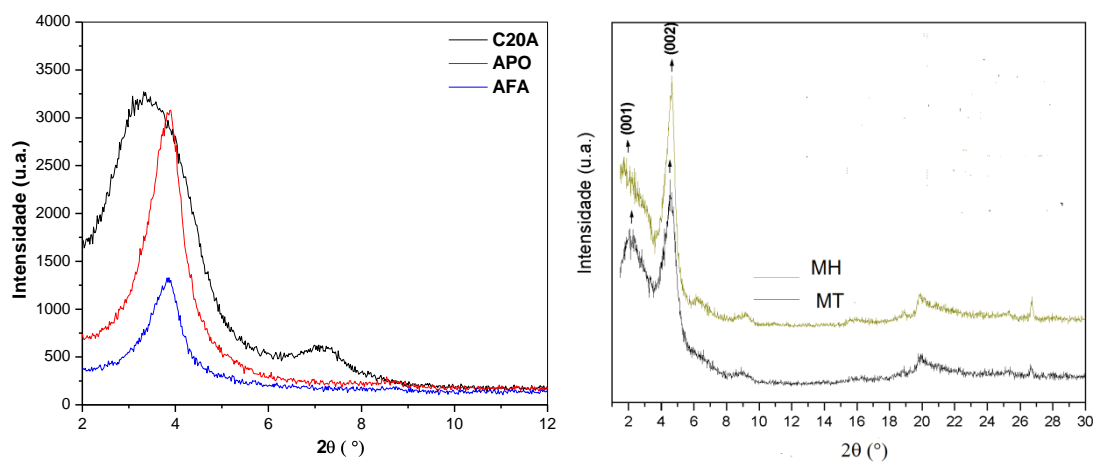
XANTHOS, M.; DAGLI, S. Compatibilization of polymer blends by reactive processing. **Polymer Engineering & Science**, v. 31, n. 13, p. 929-935, 1991. ISSN 1548-2634.



YARIV, S.; MICHAELIAN, K. H. Structure and surface acidity of clay minerals. **Organo-clay complexes and interactions**, p. 1, 2002.

YOKOYAMA, Y.; RICCO, T. Toughening of polypropylene by different elastomeric systems. **Polymer**, v. 39, n. 16, p. 3675-3681, 1998. ISSN 0032-3861.

ZHU, S. et al. Montmorillonite/polypropylene nanocomposites: Mechanical properties, crystallization and rheological behaviors. **Applied Clay Science**, v. 52, n. 1-2, p. 171-178, 4// 2011. ISSN 0169-1317. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016913171100086X>>.

**ANEXO 1**

Difratogramas das argilas organofílicas C20A, APO, MH, MT e AFA.

**ANEXO 2**

Arquivo analisado:

D:\estatística \TPO 91 PE e PEP - com 1 pcr de argila.DB

-----  
Variável analisada: RTOpção de transformação: Variável sem transformação ( Y )  
-----

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	SQ	QM	Fc Pr>Fc
Matriz	1	65.076919	65.076919	26.614 0.0000
Carga	5	146.100469	29.220094	11.950 0.0000
Matriz*Carga	5	89.046869	17.809374	7.283 0.0001
Rep	3	2.365573	0.788524	0.322 0.8090
erro	33	80.691002	2.445182	
Total corrigido	47	383.280831		

CV(%) = 7.82

Média geral: 19.9931250

Número de observações: 48

-----

Teste Tukey para a FV Matriz

-----

DMS: 0,918387409579399 NMS: 0,05

-----

Média harmônica do número de repetições (r): 24

Erro padrão: 0,319190504852584

-----

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
PE91	18.828750	a1
PEP91	21.157500	a2

-----

Teste Tukey para a FV Carga

-----

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
C20A	16.527500	a1
MH	19.411250	a2
MT	20.278750	a2 a3
AFA	20.470000	a2 a3
A	21.312500	a2 a3
SEM	21.958750	a3

DMS: 2,3645443786463 NMS: 0,05

-----

Média harmônica do número de repetições (r): 8

Erro padrão: 0,552854171698235

-----

Análise do desdobramento de Carga dentro de cada nível de:

Matriz

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	SQ	QM	Fc Pr>Fc
Carga	/1 5	174.622688	34.924538	14.283 0.0000
Carga	/2 5	60.524650	12.104930	4.951 0.0017
Erro	33	80.691002	2.445182	

-----

Codificação usada para o desdobramento

cod. Matriz

1 = PE91

2 = PEP91

Teste de Tukey para o desdobramento de Carga dentro da codificação: 1

Obs. Identifique a codificação conforme valores apresentados anteriormente

-----

Teste Tukey para a FV Carga

-----

DMS: 3,34397072911466 NMS: 0,05

-----

Média harmônica do número de repetições (r): 4

Erro padrão: 0,781853867630188

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
C20A	13.820000	a1
MT	18.005000	a2
MH	18.440000	a2
AFA	19.960000	a2 a3
SEM	20.050000	a2 a3
A	22.697500	a3

-----

Teste de Tukey para o **desdobramento de Carga dentro da codificação: 2**

Obs. Identifique a codificação conforme valores apresentados anteriormente

-

-----

Teste Tukey para a FV Carga

-----

DMS: 3,34397072911466 NMS: 0,05

-----

Média harmônica do número de repetições (r): 4

---

Erro padrão: 0,781853867630188

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
C20A	19.235000	a1
A	19.927500	a1
MH	20.382500	a1
AFA	20.980000	a1 a2
MT	22.552500	a1 a2
SEM	23.867500	a2

-----

Teste Tukey para a FV Rep

-----

DMS: 1,72745443578385 NMS: 0,05

-----

Média harmônica do número de repetições (r): 12

Erro padrão: 0,451403540943239

---

---

---

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
4	19.775000	a1
3	19.818333	a1
2	20.045000	a1
1	20.334167	a1

---